

# Karakterisering av en høyytelse fastoksid brenselcelle (SOFC)

Morten Huse



Masteroppgave i Energifysikk  
Fysisk Institutt  
Matematisk-naturvitenskapelig fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Juni 2007



# Forord

Denne avhandlingen representerer arbeidet utført i løpet av *mastergradstudiet* i *Energifysikk* på programmet *Materialer og Energi for Fremtiden*, ved Fysisk Institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet ble utført ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi (SMN) i Forskningsparken i perioden august 2005 til juni 2007.

Jeg vil spesielt takke min veileder Professor Truls Norby, for all støtte, inspirasjon og konstruktiv diskusjon gjennom hele arbeidet. En takk går også til min medveileder Doktor Ole Martin Løvvik, for gode råd og innspill.

Takk rettes også til Doktor Reidar Haugrud, Harald Fjeld, Christian Kjølseth, Camilla Kongshaug og Sissel Jørgensen, samt ansatte og medstudenter ved gruppen for Faststoff-elektrokjemi, for et lærerikt, inspirerende og godt miljø.

Jeg vil benytte anledningen til å takke Thomas James for særdeles fruktbare diskusjoner og en god stemning på kontoret.

Jeg ønsker også å takke Norwegian Electro Ceramics AS (NorECs AS) for å dekke utgiftene ved brenselcellene fra InDec (H.C. Starck GmbH).

Til slutt vil jeg takke mine venner og ikke minst mine foreldre, som er og var de første veilederne i livet mitt.

Oslo, juni 2007

Morten Huse

## Sammendrag

En høytytelse fastoksidbrenselcelle (LSCF|YDC|YSZ|NiYSZ) ble karakterisert i en kommersiell målecelle (ProboStat™). Det ble brukt et to-elektrode måleoppsett for elektrokjemisk impedansspektroskopi (EIS) og strøm-speningsmålinger, ved varierende oksygen- og hydrogenpartialtrykk i temperaturområdet fra 800 til 550 °C. Målingene fra impedansspektroskopi ble tilpasset en ekvivalent krets, som beskrev ohmske og elektroderelaterte prosesser. Strøm-speningsmålingene ble tilpasset ved Butler-Volmer-ligningen i kombinasjon med diffusjon. Elektronmikroskopi (SEM) og energidispersiv spektroskopi (EDS) ble benyttet for karakterisering av mikrostruktur før og etter målinger, samt kjemisk analyse.

Karakteriseringen viste et høyt innslag av ohmsk motstand, som i hovedsak resulterte fra måleoppsettet og begrenset elektronisk ledningsevne i katoden. De elektriske målingene indikerte at ladningsoverføring mellom Ni og YSZ, samt en atomær overflatediffusjon og/eller adsorpsjon av oksygen var begrensende faktorer ved elektrodene.

Den arealspesifikke motstanden målt i denne oppgaven var høy sammenlignet med karakterisering av lignende brenselceller gjort i andre studier. Dette ble forklart ved et redusert aktivt elektrodeareal og den høy ohmsk motstand i måleoppsettet. En mer effektiv strømsamler indikerte en lavere arealspesifikk motstand.

# Innhold

<b>FORORD .....</b>	<b>I</b>
<b>SAMMENDRAG .....</b>	<b>II</b>
<b>INNHold .....</b>	<b>III</b>
<b>1. INNLEDNING .....</b>	<b>1</b>
1.1 BRENSELCELLEHISTORIE .....	1
1.2 SOFC .....	1
1.3 MÅLET MED OPPGAVEN .....	2
<b>2. TEORI .....</b>	<b>4</b>
2.1 DIFFUSJON .....	4
2.2 LEDNINGSEVNE .....	9
2.3 ELEKTRODEKINETIKK VED DC-MÅLINGER .....	13
2.4 ELEKTROKJEMISK IMPEDANSSPEKTROSKI (EIS), AC .....	19
2.5 MÅLETEORI .....	27
2.6 BRENSELCELLEMODELLERING .....	29
2.7 TERMODYNAMIKK .....	35
<b>3. LITTERATUR .....</b>	<b>38</b>
3.1 SYSTEMET NiYSZ YSZ YDC LSCF .....	38
3.2 GASSKONSENTRASJONSIMPEDANS .....	49
3.3 ELEKTRODEKINETIKK .....	55
3.4 ELEKTRODEAKTIVERING .....	63
3.5 KARAKTERISERING AV HELE BRENSELCELLER .....	65
<b>4. EKSPERIMENTELT .....</b>	<b>67</b>
4.1 PRØVEPREPARERING .....	68
4.2 ELEKTRISK MÅLEOPPSETT .....	69
4.3 MÅLECELLA .....	71
4.4 GASSBLANDERENHETEN .....	72
4.5 MÅLEAPPARATUR FOR AC OG DC .....	74
4.6 TOLKING AV IMPEDANSSPEKTRE .....	75
4.7 ELEKTRONMIKROSKOPET .....	76
<b>5. RESULTATER .....</b>	<b>78</b>
5.1 SEM-ANALYSE .....	78

5.2	ELEKTROKJEMISK IMPEDANSPEKTROSKOPI (EIS).....	87
5.3	STRØM-SPENNINGSMÅLINGER (DC) .....	97
5.4	ELEKTRODEAKTIVERING .....	107
5.5	AKTIVT REAKSJONSAREAL .....	108
<b>6.</b>	<b>DISKUSJON .....</b>	<b>109</b>
6.1	OHMSK MOTSTAND / SYSTEMKARAKTERISERING .....	109
6.2	ELEKTRODEPROSESSER .....	111
6.3	ELEKTRODEAKTIVERING VED LSCF .....	122
6.4	OPTIMAL SAMMENSETNING AV DE ULIKE DELENE I CELLEN.....	123
6.5	VIDERE ARBEID .....	125
<b>7.</b>	<b>SLUTTKOMMENTAR .....</b>	<b>126</b>
<b>8.</b>	<b>KILDELISTE.....</b>	<b>128</b>
	<b>APPENDIKS .....</b>	<b>132</b>

# 1. Innledning

## 1.1 Brenselcellehistorie

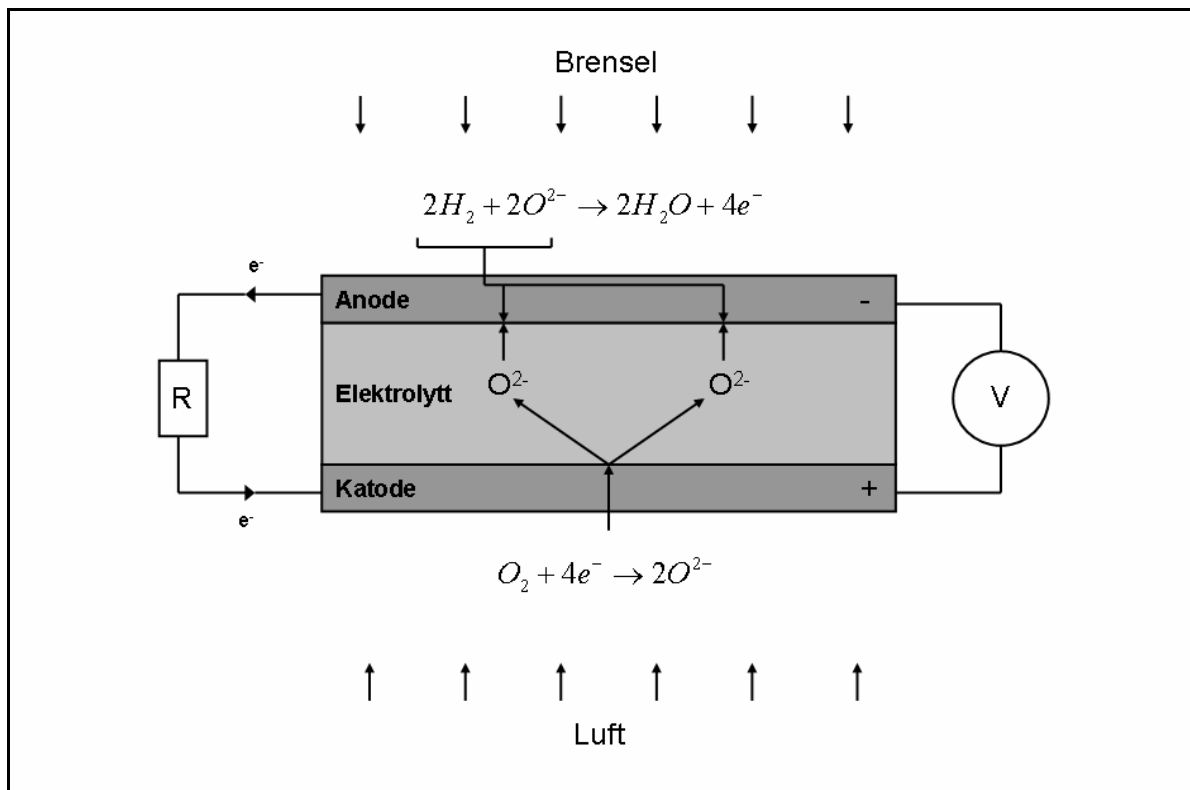
I 1839 rapporterte Sir William Grove et arbeid med tittelen '*On voltaic series and the combination of gases by platinum*' i *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* [1], hvor han rapporterte å ha generert elektrisitet ved å seriekoble fire søyler av hydrogen og oksygen med platinaremsler. Dette er forløperen til dagens moderne brenselceller. Den første fastoksid brenselcellen (SOFC) ble bygget av Baur og Preis i 1937 [2], hvor de benyttet Nernst oppdagelse, fra 1899 [3] om oksigenionledningsevne i  $\text{ZrO}_2$  dopet med  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Zirkonia benyttes fortsatt som elektrolytt i dagens moderne fastoksid brenselceller.

De første praktiske anvendelsene av brenselceller var ved NASAs store romfartsprosjekter, Gemini og Appollo på 1960-tallet. I de etterfølgende tiårene har det vært omfattende forskning på brenselceller. De siste 15-20 årene har det vært gjort betraktelige fremskritt innen SOFC, særlig på materialsiden, og en kommersialisering er nå langt mer sannsynlig enn bare få år tilbake.

Produksjonen av bedre brenselceller skyldes til stor del bedre og mer nøyaktige karakteriseringer, noe som har ført til en bedre forståelse av de ulike prosessene i brenselcellen og materialenes egenskaper.

## 1.2 SOFC

En brenselcelle er en energiomformer, som omformer energi i gassform direkte til elektrisitet ved en elektrokjemisk reaksjon. En skisse av en SOFC, med en oksigenioneleddende elektrolytt, er vist i Figur 1.1. Når en ytre motstand er tilkoblet brenselcellen, vil oksygen reduseres til oksygenioner ved katoden. Disse oksygenionene vil så diffundere gjennom den faste elektrolytten til anoden, hvor de reagerer med brenselet og danner vann. En skisse av en fastoksid brenselcelle er vist i Figur 1.1 under.



Figur 1.1 Skisse av en fastoksid brenselcelle.

Spenningen over en brenselcelle, ved 1000 °C, er typisk 1 V. Ved strømtrekk synker denne spenningen pga polarisering i cellen. Disse polariseringene er i hovedtrekk ohmsk spenningsfall over elektrolytten og anodisk og katodisk polarisering.

### 1.3 Målet med oppgaven

Målet med denne oppgaven har vært å karakterisere en brenselcelle med markedsledende ytelse. Det har blitt tatt i bruk en kommersiell målecelle (ProboStat™, NorECs AS) og en fastoksid brenselcelle (ASC2, InDec Pilot Production B.V.) for å bestemme brenselcellens begrensende faktorer. Det ble i hovedsak benyttet hydrogengass og oksyngengass/luft på henholdsvis anode- og katodesiden. Brenselcellen ble montert med et *to*-elektrodeoppsett med forseglinger og ble forsynt med de ønskede gassene på de to sidene. Det ble gjort endringer i temperatur og gassammensetningene på begge sider av cellen for å se hvilke utslag dette hadde på de ulike prosessene i cellen, med særlig vekt på elektrodene.



Impedansspektroskopi, strøm-spenningsmålinger og elektronmikroskopi, ble i hovedsak benyttet i karakteriseringen av brenselcellen.

## 2. Teori

De matematiske uttrykkene som er brukt i dette kapittelet er hentet fra *Defects and Transport in Crystalline Solids* av Kofstad og Norby [4], fra *Solid State Electrochemistry* av Bruce [5], fra *Handbook of Solid State Electrochemistry* kapittel *Electrodics* av Riess og Schoonman, editert av Gellings og Bouwmeester [6] og fra *High Temperature SOFC Fundamentals, Design and Applications* kapittel *Thermodynamics* av Wikler, editert av Singhal og Kendall [7].

Som vi skal se i 2.7, er virkningsgrad en av styrkene for brenselceller sammenlignet med konkurrerende teknologi. Dette innebærer en minimering av de individuelle tapene i brenselcellen, som reduserer denne virkningsgraden. *Gasstransport* (2.1) i elektrodene porestruktur, redusert *kinetikk* (2.3) ved trefasegrensene (TPB) og *ohmsk resistans* (2.2) i bl.a. den ioneledende elektrolytten er eksempler på hvor motstanden må holdes minimal for at brenselceller skal kunne ha en energieffektivitet i fremste klasse. Å måle de ulike begrensende bidragene for brenselceller krever både bevisst måleoppsett (2.5) og målemetoder, som for eksempel elektrokjemisk impedansspektroskopi (EIS, 2.4).

### 2.1 Diffusjon

For at brensel (for eksempel hydrogen) og luft (oksygen) skal kunne reagere, må speciene finne veien gjennom brenselcellens elektroder og elektrolytt. For å opprettholde den høye virkningsgraden må *gassdiffusjon* gjennom elektrodene porestruktur innebære så lite motstand som mulig.

Gasstransport i en brenselcelles porøse elektroder, er begrenset av tre typer diffusjonsmekanismer. I en gassblanding bestående av flere specier, vil de ulike species masse og diffusjonsegenskaper spille inn på gassens samlede diffusjon. *Molekylær* gassdiffusjon beskriver vekselvirkning mellom molekylene i gassen. I en porøs elektrode, med små porer og gassganger, vil gassdiffusjonen også være påvirket av vekselvirkning mellom gassmolekylene og elektrodestrukturens porevegger. Dette beskrives med *Knudsen*-diffusjon. Gasstransporten bestemt av molekylær og Knudsen-diffusjon har retning inn mot grenseflaten mellom elektrode

og elektrolytt. Når en brenselcelle genererer strøm, vil produksjonen av vann/damp fra reaktantene ved grenseflaten mellom elektrolytt og anode spille inn på den totale gassdiffusjonen. Denne diffusjonen er motsatt rettet i forhold til de andre gassspeciene i anoden. Denne diffusjonen kalles *Stefan*-diffusjon.

### 2.1.1 Molekylær diffusjon

Molekylær diffusjon beskriver hvordan molekylene av de ulike gassspeciene vekselvirker med hverandre. Basis for molekylær diffusjon er Ficks andre lov, som beskriver at en endring i konsentrasjon,  $c$ , med tid,  $t$ , gir en endring i partikkelstrømmen langs et plan,  $x$ , som i dette tilfellet er retningen inn i elektrodeplanet.

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dJ}{dx} \quad (2.1)$$

Når man antar at konsentrasjonen til et gassspecie,  $c$ , kan uttrykkes ved et produkt av den totale konsentrasjonen,  $C$ , og molfraksjonen,  $X$ , av det aktuelle speciet,  $i$ , kan ligning 2.1 skrives om til

$$C \frac{dX_i}{dt} = -\frac{dJ_i}{dx} \quad (2.2)$$

Ved å sette inn uttrykket for Ficks første lov i ligning 2.2 får man

$$\frac{dJ_i}{dx} = -c \frac{dX_i}{dt} = D \cdot \frac{d^2 X_i}{dx^2} \quad (2.3)$$

Ved en multiplikasjon av ligning 2.3 med  $dx$  og summasjon over hele partikkelstrømmen får man,

$$dJ_i = -D \cdot C \frac{d^2 X_i}{dx} \quad (2.4)$$

$$\int dJ_i = -D \cdot C \int \frac{d^2 X_i}{dx} \quad (2.5)$$

$$J_i = -D \cdot C \frac{dX_i}{dx}, \quad (2.6)$$

som er et uttrykk for en strøm av partikler som funksjon av diffusjonskonstanten,  $D$ , konsentrasjon og endring i molfraksjon med retning inn i elektroden.

Molekylær diffusjon av to gasser har i følge Kee et al. [8] i utgangspunktet ingen netto partikkelstrøm i noen retning. Dette tilsvarer gasstrømmen i en brenselcelle ved åpen celle spanning (ingen strømgenerering).

$$\sum J_i = 0 \quad (2.7)$$

Ingen netto partikkelstrøm resulterer i at de partielle diffusjonskoeffisientene for en binær gassammensetning av gass  $i$  og  $j$  blir like.

$$D_{ij} = D_{ji} \quad (2.8)$$

De effektive binære diffusjonskoeffisientene regnes ut ved en noe empirisk metode presentert av Fuller et al. [9]

$$D_{i,m}^e = \frac{1}{1 - X_i} \sum_{j=1, j \neq i}^N D_{ij}^e \cdot X_j, \quad (2.9)$$

hvor indeksen  $e$  står for effektiv diffusjonskoeffisient. Den effektive diffusjonen inneholder faktor for mikrostruktur,  $\frac{\varepsilon}{\tau}$ , i tillegg til den binære diffusjonskoeffisienten.

$$D_{ij}^e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij}^0 \quad (2.10)$$

$$D_{ij}^0 = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75}}{p \cdot M_{ij}^{1/2} [V_i^{1/3} + V_j^{1/3}]^2} \quad (2.11)$$

$$M_{ij} = 2 \left[ \left( \frac{1}{M_i} \right) + \left( \frac{1}{M_j} \right) \right]^{-1} \quad (2.12)$$

hvor  $\varepsilon$  er elektrodens porøsitet i %,  $\tau$  er tortuositet, forholdet mellom effektiv gasslengde og elektrodens tykkelse,  $p$  er trykk i bar,  $M$  er molar masse for de to speciene og  $V$  er diffusjonsvolum brukt av Fuller et al. [9].

### 2.1.2 Knudsen-diffusjon

I tillegg til vekselvirkningen mellom gassmolekylene, vil diffusjonen også være påvirket av gassmolekylene vekselvirkning med elektrodens mikrostruktur. Knudsen-diffusjon vil, som molekylærdiffusjon, også ha bidrag fra alle speciene i gassammensetningen. Diffusjonskoeffisienten uttrykkes derfor for hver enkelt specie,  $i$ , ved

$$D_{i,K}^e = \frac{4}{3} K^0 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (2.13)$$

$$K^0 = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{r_p}{2}, \quad (2.14)$$

hvor indeksen  $K$  står for Knudsen diffusjon,  $K^0$  er en konstant relatert til elektrodens mikrostruktur,  $R$  er i dette tilfellet den universelle gasskonstanten og  $r_p$  er en porestørrelse (radius).

### 2.1.3 Bosanquet-diffusjon

Molekylær diffusjon og Knudsen-diffusjon summeres til Bosanquet-diffusjon i formelen

$$D_i^B = \left[ \frac{1}{D_{i,K}^e} + \frac{1}{D_{i,m}^e} \right]^{-1}. \quad (2.15)$$

Indeksen  $B$  står for Bosanquet-diffusjon og de andre indeksene er som nevnt over. Ligning 2.15 gir den samlede diffusjonskoeffisienten for en binær gass for en brenselcelle uten strømtrekk.

### 2.1.4 Stefan-diffusjon

Ved strømtrekk vil nettpartikkelstrømmen ikke lenger være lik null (se lign 2.7). Hydrogengass vil strømme fra anodekammeret, gjennom anoden og til trefasegrenseflaten (TPB, se 3.3) og oksygenioner vil diffundere til denne grenseflaten fra katodesiden gjennom elektrolytten. Ved TPB vil hydrogen og oksygen elektrokjemisk reagere til vanndamp. Vanndampen vil strømme fra TPB gjennom anoden og ut til anodekammeret. Dette er i motsatt retning av hydrogenet, noe som vil påvirke den totale diffusjonen på anodesiden. Diffusjonen vekk fra TPB, som et resultat av den elektrokjemiske reaksjonen, kalles Stefan-diffusjon og kommer som et ekstra ledd,  $\dot{S}_i$ , i den opprinnelige Fick-type diffusjonen (se lign 2.2). Ligning 2.16 viser den opprinnelige diffusjonsligningen addert med bidraget fra Stefan-diffusjon.

$$C \frac{dX_i}{dt} = -\frac{dJ_i}{dy} + \dot{S}_i, \quad (2.16)$$

hvor  $\dot{S}_i$  er bidraget fra Stefan-diffusjon og bygger på Faradays første lov for elektrolyse.

$$I = 2F \cdot \dot{S}_i \quad (2.17)$$

hvor

$$\dot{S}_{H_2} = -\frac{I}{2F} \quad (\text{Hydrogengass}) \quad (2.18)$$

$$\dot{S}_{H_2O} = +\frac{I}{2F} \quad (\text{Vanndamp}) \quad (2.19)$$

hvor  $\dot{S}$  er produksjon/konsum-raten til den elektrokjemiske reaksjonen,  $I$  er trukket strøm,  $F$  er Faradays konstant og faktoren 2 angir antall elektroner involvert i reaksjonen.

## 2.2 Ledningsevne

Elektrodenes elektroniske ledningsevne og elektrolyttens ioniske ledningsevne er hovedbidragene til den ohmske motstanden i en brenselcelle. En velfungerende elektrolytt krever en høy ioneledningsevne, neglisjerbar elektronisk ledningsevne og evnen til å kunne produseres i tynne gasstette filmer. Dette er egenskaper bl.a. YSZ (se 3.1.3) innehar. Gode elektroder trenger, i tillegg til god gasstransport, evnen til å lede både ioner og elektroner. En blandet leder inneholder begge disse egenskapene og er dermed godt egnet som elektrodematerialer. Dagens mest avanserte katoder som for eksempel LSCF (se 3.1.1) er en *en*-fase blandet leder, noe som resulterer i et høyt antall reaksjonspunkter (se 3.3). En *to*-fase kvasi blandet leder, bestående av en Ni-YSZ-cermet<sup>1</sup> (se 3.1.4), har til nå vist seg å være det mest egnede anodematerialet. Høy ledningsevne og lave aktiveringsenergier er viktige egenskaper for høytytelse brenselceller.

### 2.2.1 Elektrisk ledningsevne

Elektronisk ledningsevne i en brenselcelle er avhengig av ionisk ledningsevne, bl.a. gjennom elektrolyttens indre volum, og elektronisk ledningsevne i elektroder og en ytre krets. En strøm av partikler kan ses på som en funksjon av konsentrasjon,  $c$ , og hastighet,  $v$ .

---

<sup>1</sup> Cermet er et *to*-fasemateriale av et keram (cer) og et metall (met)

$$j_i = c_i \cdot v_i \quad (2.20)$$

Generelt kan hastigheten til en partikkel ses på som et produkt av hvor lett partikkelen kan bevege seg, mobilitet,  $B$ , og hvor stor kraft,  $F$ , som virker på partikkelen.

$$v_i = B_i \cdot F_i \quad (2.21)$$

Kraften på partikkelen kan uttrykkes ved det elektrokjemiske potensialet,  $\frac{d\eta}{dx}$ , som inneholder både kjemisk potensial,  $\frac{d\mu}{dx}$ , og elektrisk potensial,  $ze\frac{d\phi}{dx}$ .

Partikkelstrømmen kan da uttrykkes lik

$$j_i = -c_i \cdot B_i \left[ \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx} \right]. \quad (2.22)$$

Forbindelsen mellom mobilitet,  $B$ , og ledningsevne,  $\sigma$ , uttrykkes gjennom ladningsbærere mobilitet,  $u_i = z_i e B_i$ , og er lik

$$\sigma = z_i e c u \quad (2.23)$$

Partikkelstrømmen av oksigenioner og elektroner i en brenselcelle kan dermed gis ved

$$\begin{aligned} j_{O^{2-}} &= \frac{-\sigma_{O^{2-}}}{4e^2} \left[ \frac{d\mu_{O^{2-}}}{dx} - 2e \frac{d\phi}{dx} \right] \\ j_{e^-} &= \frac{-\sigma_{e^-}}{e^2} \left[ \frac{d\mu_{e^-}}{dx} - e \frac{d\phi}{dx} \right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

Denne partikkelstrømmen kan så uttrykkes som elektrisk strøm ved

$$i_i = z_i e j_i. \quad (2.25)$$

Spenningen over en brenselcelle, i en oksygengradient ved strømtrekk, kan uttrykkes ved denne strømmen,  $i$ , og Nernst-spenningen,  $E_N$ , lik

$$U_{II-I} = -i \cdot R + E_N = -i \cdot R + \frac{kT}{4e} \ln \left( \frac{pO_2^{II}}{pO_2^I} \right) \quad (2.26)$$



hvor  $k$  er Boltzmanns konstant og  $pO_2^I$  og  $pO_2^{II}$  indikerer oksygenpartialtrykket ved brenselcellens anode- og katodekammer.

### 2.2.2 Total ledningsevne

Total ledningsevne er summen av alle de individuelle ladningsbærernes ledningsevne i et materiale.

$$\sigma_{tot} = \sigma_{kat} + \sigma_{an} + \sigma_{H^+} + \sigma_{e^-} + \sigma_{h^*} \quad (2.27)$$

Hvor  $kat$ ,  $an$  og  $H^+$  er ionisk ledningsevne og står henholdsvis for anion-, kation- og protonledningsevne.  $e^-$  og  $h^*$  er elektronisk ledningsevne og står henholdsvis for elektron- og hull-ledningsevne. I en fastoksid brenselcelle kan det være innslag av flere av disse typene ledningsevne avhengig av egenskapene til materialene i brenselcellens forskjellige deler.

Transporttallmålinger viser de individuelle ladningsbærernes bidrag til den totale ledningsevnen for materiale og er definert ved

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{tot}} \quad (2.28)$$

Summen av ladningsbærernes transporttall i et materiale er lik 1 og kan dermed fastslå graden av ionisk og elektronisk ledningsevne i et materiale.

Transporttallmålinger kan også bestemme hva slags elektroniske eller ionske ladningsbærere som materialet innehar.

### 2.2.3 Aktiveringsenergi

#### *Aktivert prosess*

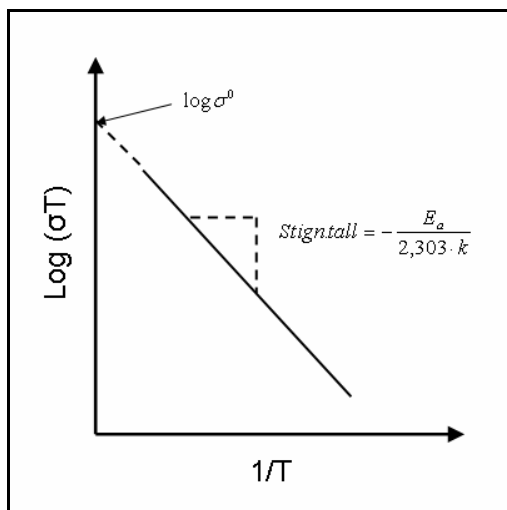
En aktivert prosess innebærer at det er forbundet en aktiveringsenergi for å starte en prosess. Forskjellige aktiverte prosesser viser ofte ulike og bestemte avhengigheter til temperatur. En aktivert ledningsevne kan uttrykkes ved

$$\sigma_i = \sigma^0 \cdot \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2.29)$$

hvor  $E_a$  er aktiveringsenergien til ledningsevnen, av specie  $i$  og  $\sigma^0$  er en preekspontiell faktor som inneholder en sammenheng mellom bl.a. temperatur, konsentrasjon og mobilitet. Dette illustreres ofte i et Arrhenius-plott, hvor logaritmen til produktet av ledningsevne og temperatur plottes som funksjon av invers temperatur.

$$\ln(\sigma_i T) = \ln \sigma^0 - \frac{E_a}{kT} \quad (2.30)$$

En aktivert prosess, dominert av én prosess, viser ideelt en lineær avhengighet til invers temperatur i et Arrhenius-plott. Fra ligning 2.30 kan man se at  $\frac{E_a}{k}$  uttrykker stigningstallet til den lineære grafen vist i Figur 2.1, mens  $\log \sigma^0$  uttrykker en preekspontiell faktor og er verdien ved  $1/T = 0$  (indikert ved ekstrapoleringen av den lineære grafen mot uendelig temperatur). Figur 2.1 viser en skisse av et Arrhenius-plott.



Figur 2.1 Skisse av et Arrhenius-plott. Grafens stigningstall er proporsjonal med aktiveringsenergien. Grafens kryssning ved  $1/T = 0$  angir verdien på preekspontiell faktor.

Når en ikke-lineær avhengighet til inverstemperatur finner sted i et Arrheniusplott kan det være et tegn på at flere aktiverte prosesser med forskjellig aktiveringsenergi (og preekspontiell faktor) bidrar til den totale aktiverte prosessen.

### *Aktiveringsenergi til flere simultane aktiverte prosesser.*

Kurvens profil/kontur er en indikator på om de aktiverte prosessene forholder seg til hverandre i serie eller parallell. Ved ledningsevne mot invers temperatur og konkav form, blir prosessene (i dette tilfellet eksemplifisert med to prosesser) tolket til å være i serie med hverandre. Aktiveringsenergien til de to seriekoblede aktiverte prosessene kan da uttrykkes ved ligning 2.31. Funksjonen vil da inneholde én preeksponentiell faktor og én aktiveringsenergi for hver av de to aktiverte prosessene. Ligning 2.31 vil kunne tilpasses en slik utvikling i et Arrhenius-plott.

$$f(x) = \ln \left( \left( \frac{1}{\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2}} \right) \cdot T \right) \quad (2.31)$$

Når en ledningsevne viser konveks form i et Arrheniusplot indikerer det at de to prosessene forholder seg til hverandre i parallell. Funksjonen under (lign 2.32) kan uttrykke en slik sammenheng i et Arrheniusplot.

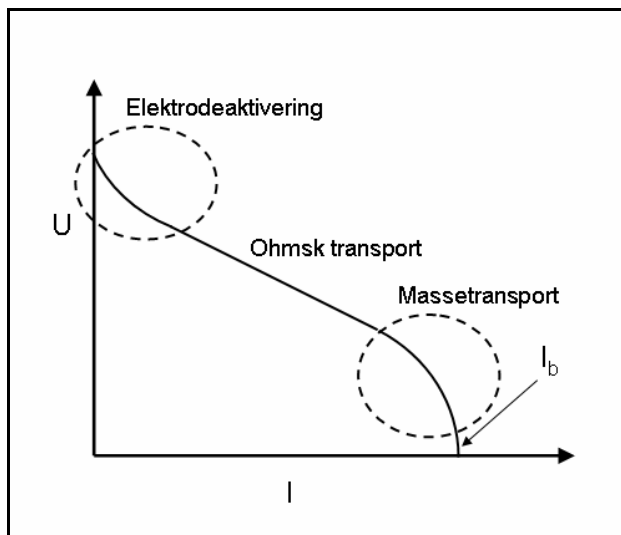
$$f(x) = \ln((\sigma_1 + \sigma_2) \cdot T) \quad (2.32)$$

Ved tilpasning av funksjonen for serie- eller parallellprosses vil aktiveringsenergiene,  $E_{a1}$  og  $E_{a2}$ , samt de preeksponentielle faktorene  $\sigma_1^0$  og  $\sigma_2^0$ , være parameterne som beskriver de to forskjellige aktiverte prosessene.

## 2.3 Elektrodekinetikk ved DC-målinger.

Ved strøm-spenningskarakteristikk av galvaniske celler, polariseres elektrodene enten potentiodynamisk eller galvanodynamisk. Det vil si at det enten legges på en spenning eller trekkes en strøm fra en startverdi til en sluttverdi (typisk 1,0 V - 0,3 V eller 0,01 A – 1 A). Ved strømtrekk fra en galvanisk celle fungerer den som en brenselcelle, mens ved pålagt strøm fungerer den galvaniske cellen som en elektrolysør. I denne oppgaven er det kun trukket strøm. Figur 2.2 viser en typisk strøm-spenningskarakteristikk av en brenselcelle, med tre karakteristiske områder. *Elektrodeaktiverte* prosesser dominerer ofte ved lave strømmer, *ohmsk* bidrag dominerer ved middels trukket strøm (lineært område) og

*massetransportbegrensninger* ved store strømtrekk. Ved massetransportbegrensninger kan en begrensende strøm,  $I_b$ , (også kalt kortslutningsstrøm) finnes ved grafens kryssning av  $U = 0$  V (se Figur 2.2).



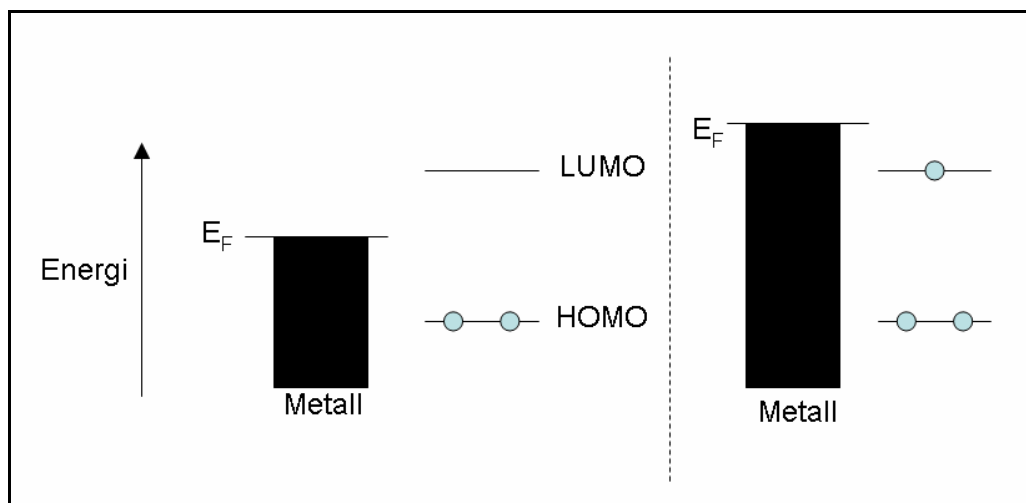
Figur 2.2 Skisse av typisk strøm-spenningskarakteristikk av en brenselcelle.  $I_b$  viser begrensende strøm.

### 2.3.1 Elektrodepolarisering

Når en brenselcelle er i drift vil en gradient i oksygenpartialtrykk mellom anode- og katodekammeret resultere i en spenning. Dette potensialet måles i Volt

$$V = \frac{\text{Joule}}{\text{Coulomb}}. \quad (2.33)$$

Det kan ses at en spenning egentlig beskriver hvor mye energi, i Joule, som er til rådighet for å flytte ladning, i Coulomb. Med andre ord er spenningen et mål på hvor mye energi elektronene har. Det vil si at ved å endre spenningen endres elektronenes energi. Dette kan også forklares ved å se på Fermi-nivået ved endring av pålagt spenning. Fermi-nivået tilsvarer energien av den høyeste okkuperte orbitalen. I et metall er dette ikke konstant og kan endres ved å endre elektronenes energi. Fermi-nivået kan dermed endres elektrokjemisk ved å legge på en spenning over elektrodene. Avhengig av spenningen, kan dette føre til at det er termodynamisk gunstig eller ikke for et elektron å redusere eller oksidere et specie. Dette er vist skjematisk i Figur 2.3 under.



Figur 2.3 Pil indikerer økende energi oppover. Sorte rektangler indikerer Ferminivåets størrelse. Linjer indikerer molekylorbitaler. Sirkler indikerer elektroner.

Figur 2.3 viser Fermininivået, høyeste okkuperte molekylørorbital (HOMO) og laveste uokkuperte molekylørorbital (LUMO) for to forskjellige senarioer. a) viser uten noen tilført elektrisk energi, mens b) viser en pålagt spenning på elektrodene som resulterer i økt elektrisk energi og et økt Fermininivå. Denne økningen i elektrisk energi resulterer i at en elektronoverføring nå er termodynamisk gunstig (b).

Det er ofte observert at *en* hastighetsbegrensende prosess finner sted ved lave overpotensialer (strømtettheter), mens en *annen* dominerer ved høye overpotensialer. Diffusjonsprosesser er (avhengig av blant annet gassammensetning) ofte observert som hastighetsbegrensende prosess ved høye overpotensialer. Ved lave overpotensialer er ofte ladningsoverføring den hastighetsbegrensende prosessen. Ladningsoverføring kan uttrykkes ved Butler-Volmer-kinetikk.

### Butler-Volmer-kinetikk

Ved antagelse av en *ett-ledd--prosess* beskrevet ved følgende uttrykk



hvor *oks* er en oksidert specie, *red* er en redusert specie og  $k_f$  og  $k_b$  er henholdsvis likevektskonstant i retning fremover og bakover, kan ladningsoverføring uttrykkes ved Butler-Volmer-ligningen. Denne ligningen viser forholdet mellom strøm og spenning ved en elektrode da dette er begrensende faktor.

$$i = i_0 \left\{ \frac{[oks]^o}{[oks]^{bulk}} \exp\left(\frac{-\alpha_a z e (E - E_e)}{kT}\right) - \frac{[red]^o}{[red]^{bulk}} \exp\left(\frac{\alpha_k z e (E - E_e)}{kT}\right) \right\} \quad (2.35)$$

hvor  $i$  er strømtetthet,  $i_0$  er strømutvekslingstetthet,  $[ ]^o$  er konsentrasjonen ved grenseflaten mellom elektroden og elektrolytten,  $[ ]^{bulk}$  er konsentrasjonen ute i gasskammeret (en betydelig avstand fra reaksjonsområdet),  $z$  er antall elektroner,  $e$  er elementærladningen og  $k$  og  $T$  har sine vanlige betydninger.  $\alpha_a$  og  $\alpha_k$  er anodisk og katodisk ladningsoverføringskoeffisient for en elektrode. Spenningen,  $E$ , i Butler-Volmer-ligningen (lign 2.35) er spenningsfallet over enten anoden eller katoden, også kalt overpotensialet,  $\eta$ . Dette er spenning målt mellom en referanseelektrode og en arbeidselektrode der bidraget fra elektrolytten,  $E_e = iR$ , er trukket fra. Målinger av overpotensialet til en full brenselcelle vil innholde spenningsfallet fra både anode og katode. Butler-Volmer-ligningen må dermed benyttes separat på de to individuelle overpotensialene.

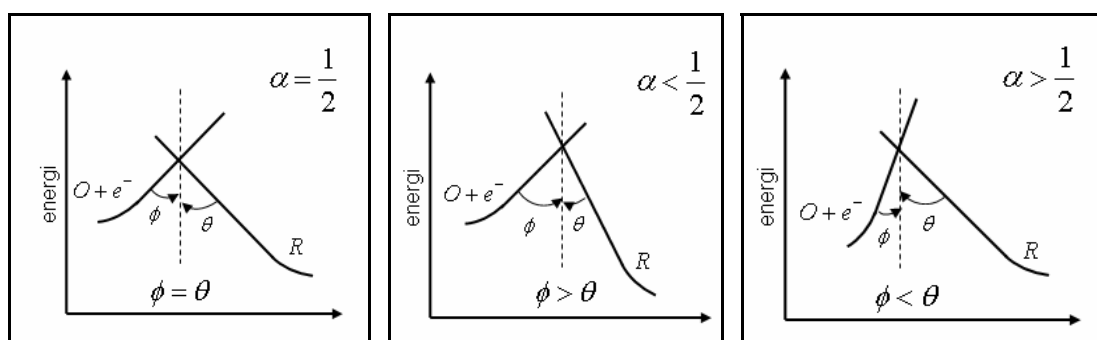
$$E_{m\ddot{a}lt} = E_N - E_e - \eta \quad (2.36)$$

hvor  $E_{m\ddot{a}lt}$  er den målte cellespenningen og  $E_e$  er spenningsfallet over elektrolytten og  $\eta$  er spenningsfallet over elektrodene. Når det ikke er en gradient i konsentrasjon av *oks* eller *red* mellom bulk og grenseflaten ( $[ ]^o/[ ]^{bulk} = 1$ ) kan Butler-Volmer-ligningen forenkles til

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{-\alpha_a z e}{kT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha_k z e}{kT} \eta\right) \right\} \quad (2.37)$$

Denne utgaven av Butler-Volmer-ligningen kan beskrive elektronladningsoverføring ved en elektrode via parameterne utvekslingsstrømtettheten,  $i_0$ , og anodisk og katodisk ladningsoverføringskoeffisient  $\alpha_a$  og  $\alpha_k$ . Ved en *ett-ledd-prosess* er ladningsoverføringskoeffisientene,  $\alpha$ , like symmetrifaktoren  $\beta$  (ladningsoverføring

med *mer* enn et ledd, se 3.3). Ladningsoverføringskoeffisienten er et mål på symmetrien på energibarrieren for oksidasjon/reduksjon og kan ta verdier fra 0 til 1. Når  $\alpha = 0,5$  er energibarrieren symmetrisk om toppunktet, mens ved  $\alpha$  større eller mindre enn 0,5 er barrieren henholdsvis brattere og slakere for redusering av *oksidert specie* enn oksidering av *redusert specie*.  $\alpha$  har typisk verdier fra 0,2 til 0,7 for en *ett-ledd-prosess*. Ladningsoverføringskoeffisienten er i utgangspunktet avhengig av overpotensialet, og dermed ikke konstant. I praksis kan ladningsoverføringskoeffisienten antas å være konstant, da overpotensialområdet hvor en ladningsoverføring er dominerende, og dermed kan måles, er forholdsvis begrenset. Ved overpotensial utover dette området vil transportbegrensninger spille inn og ladningsoverføringskoeffisienten vil ikke kunne bestemmes ved Butler-Volmer-ligningen alene. Figur 2.4 viser hvordan ladningsoverføringskoeffisienten også er en symmetrifaktor (ved ovennevnte antagelse).



Figur 2.4 Ladningsoverføringskoeffisienten illustrert for  $\alpha = 0,5$ ,  $\alpha < 0,5$  og  $\alpha > 0,5$ .

Ved små overpotensial kan Butler-Volmer-ligningen (lign 2.37) lineæriseres til uttrykket

$$i = i_0 (\alpha_k + \alpha_a) \frac{ze}{kT} \eta \quad (2.38)$$

Ligning 2.38 viser en lineær sammenheng mellom strøm og overpotensial. Slike lineære områder observeres ved lave anodiske og katodiske overpotensialer. Strømutvekslingstettheten er en parameter for størrelsen på dette området. Når strømtettheten blir høyere går strøm-spenningsrelasjonen over fra det lineære området over til et område med eksponentiell oppførsel. Ved høye anodiske overpotensialer blir det katodiske leddet i Butler-Volmer-ligningen (lign 2.37) neglisjerbart og kan uttrykkes som vist under. Den tilsvarende utgaven av Butler-Volmer-ligningen for høye katodiske overpotensialer er vist i ligning 2.40.

$$i = i_0 \exp\left(\frac{-\alpha_a z e}{kT} \eta\right) \quad \text{anodisk} \quad (2.39)$$

$$i = -i_0 \exp\left(\frac{\alpha_c z e}{kT} \eta\right) \quad \text{katodisk} \quad (2.40)$$

Ved å ta logaritmen til ligning 2.39, beskrives strøm-overpotensialkarakteristikken ved høye anodiske overpotensialer, og kalles ofte for Tafel-ligningen.

$$\ln i = \ln i_0 - \left(\frac{\alpha_a z e}{kT} \eta\right) \quad (2.41)$$

Ved å benytte sammenhengen,  $\sinh x = \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{2}$ , kan Butler-Volmer-ligningen (lign 2.37) uttrykkes ved tilnærmingen

$$i = 2 \cdot i_0 \sinh\left(\frac{\alpha \cdot z e}{kT} \eta\right) \quad (2.42)$$

under forutsetningen at  $\alpha = 1 - \beta$ . Ligning 2.42 anses å gi en bedre tilnærming enn Tafel-ligningen, både ved lave og høye overpotensialer.

Ladningsoverføringen kan tilegnes en motstand,  $R_{ct}$ , som er invers proporsjonal med strømutvekslingstettheten  $i_0$ . Uttrykket er en rekkeutvikling av Butler-Volmer-ligningen, med antagelse om små overpotensialer,  $\left|\frac{e\eta}{kT}\right| \ll 1$ , og at  $\alpha = 1 - \beta$  som gir

$$i = i_0 \left[ 1 - \frac{\alpha z e \eta}{kT} + \dots - 1 - \frac{\beta z e \eta}{kT} - \dots \right] \quad (2.43)$$

$$R_{ct} = \frac{kT}{ze \cdot i_0} \quad (2.44)$$

Denne motstanden sier noe om hvor mye motstand det er forbundet med å overføre ladning ved elektrodene.

Som nevnt under elektrodeaktivering, er diffusjonsbegrensninger ofte observert ved høye overpotensialer/strømtettheter. Uttrykkene for diffusjon nær reaksjonsområdene avhenger av hvilke specier som diffunderer. Ved *molekylær* diffusjon vil strømtetthet-overpotensialrelasjonen beskrives ved



$$\eta = -\frac{kT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{i}{p(X)^{ekst} / C1} \right) \quad (2.45)$$

hvor  $p(X)^{ekst}$  er partialtrykket av specie  $X$ , <sup>2</sup>  $C1$  er en konstant avhengig av diffusjonshastigheten og  $\eta$ ,  $i$ ,  $k$ ,  $T$ ,  $z$  og  $e$  har sine ovennevnte betydninger. En molekylær diffusjon kan beskrive diffusjon av oksyngengass nær reaksjonsområdet. Atomær diffusjon langs en ledende overflate med konstant elektrisk potensial kan uttrykkes ved

$$\eta = -\frac{kT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{i}{\sqrt{p(X)^{ekst} / C2}} \right) \quad (2.46)$$

Diffusjonsparameteren,  $C2$ , og antall elektroner i reaksjonen,  $z$ , vil være forskjellig ved molekylær- og atomærdiffusjon. Både ligningen for atomær og molekylærdiffusjon vil nå en begrensende strømtetthet ved henholdsvis

$i = \sqrt{p(X)^{ekst} / C2}$  og  $i = p(X)^{ekst} / C1$ . En begrensende strømtetthet finner sted når drivkraften (eller konsentrasjonsgradienten) til speciet blir begrenset, i motsetning til når konsentrasjonen ved reaksjonsområdet er minimal i forhold til konsentrasjonen ved en betydelig avstand fra reaksjonsområdet.

## 2.4 Elektrokjemisk impedansspektroskopi (EIS), AC

Elektrokjemisk impedansspektroskopi (EIS) er et kraftfullt verktøy for karakterisering av materialers elektriske egenskaper. Impedansspektroskopi benytter de elektrokjemiske prosessenes tidsrespons for å skille de ulike prosessene (for eksempel ohmske bidrag og polariseringsbidrag).

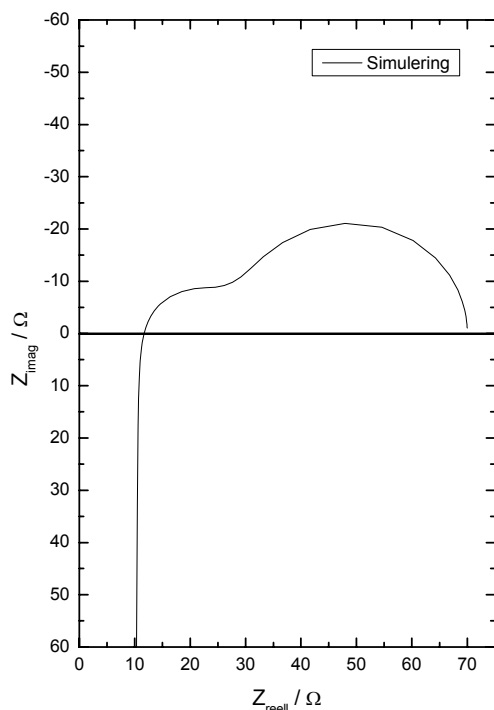
### 2.4.1 Impedanssveip

Ved impedanssveip måles cellens respons på en pålagt spenning (eller strøm) for et gitt frekvensområde. Typisk fra 1 MHz til 0,01 Hz. Ekvivalente elektriske kretser

---

<sup>2</sup>  $X$  er her betegnelsen på et specie, men samme symbol vil bli benyttet til molfraksjon under 2.6 Brenselcellemodellering.

brukes for å beskrive cellens elektrokjemiske prosesser. De elektriske elementene/komponentene kan arrangeres i både serie- og parallellkoblinger. Figur 2.5 viser et simulert Nyquist-plott for en krets bestående av en seriekoblet spole og motstand, som igjen er koblet i serie med et parallellkoblet motstand-konstant-faseelement-par. Tilslutt er et Warburgelement koblet til i serie. (alternativ beskrivelse av ekvivalent krets:  $L-R_s-(R_1-CFE)-W$ )



Figur 2.5 Simulering av elektrisk krets plottet i et Nyquistplot.  $L=1 \cdot 10^{-4} \text{ H}$ ,  $R_s=10 \Omega$ ,  $R_1=10 \Omega$ ,  $Y_0=1 \cdot 10^{-4}$ ,  $n=1$ ,  $R_w=50 \Omega$ ,  $T=0,1$ ,  $P=0,5$  i frekvensområdet 100 kHz til 0,1 Hz

## 2.4.2 Impedansspektroskopi

Elektrokjemisk impedansspektroskopi, EIS, basers på Ohms lov, som gir relasjonen mellom strøm, spenning og resistans.

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.47)$$

EIS kan operere i både galvanodynamisk<sup>3</sup> og potentiodynamisk modus, hvor det pålegges henholdsvis en vekselstrøm eller en varierende spenning, mens responssignalet måles. Ved så å benytte forholdet mellom disse parameterne ved Ohms lov, kan impedans ved en amplitude og frekvens bestemmes.

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (2.48)$$

hvor  $Z$  er impedans,  $Z_0$ ,  $U_0$  og  $I_0$  er AC-signalets amplitude,  $\omega$  er vinkel frekvens ( $2\pi f$ ),  $f$  er frekvens,  $t$  er tid,  $j$  er imaginær enhet ( $j^2 = -1$ ) og  $\phi$  er faseforskyvning mellom strøm og spenning. Når  $\phi \neq 0$  er strøm- og spenningssignalet ute av fase med hverandre, noe som resulterer i at forholdet mellom de to har en fasevinkel. Impedansen uttrykkes her som et komplekst tall som en funksjon av sinus og cosinus. Impedansen kan også uttrykkes som en vektor med reell (R) og imaginær (X) impedans.

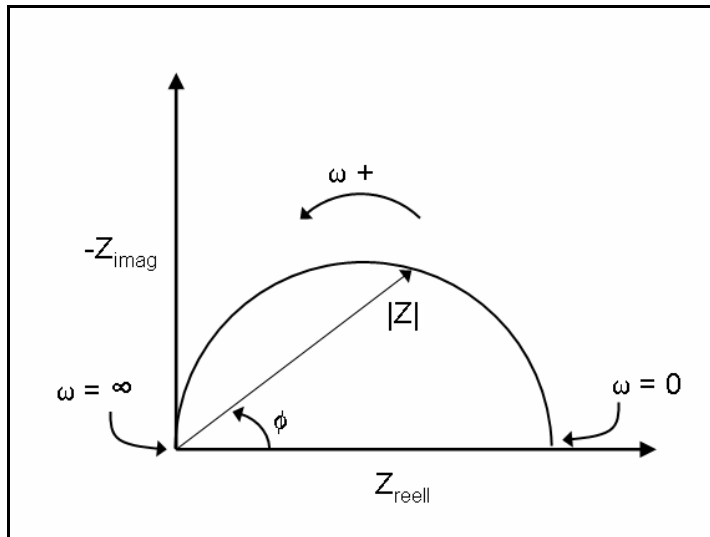
$$Z(\omega) = R(\omega) + jX(\omega) \quad (2.49)$$

Impedansen er her uttrykt ved resistans  $R$ , og reaktans  $X$ ,<sup>4</sup> som et komplekst tall. I et såkalt Nyquist-diagram (se Figur 2.6) plottes negative imaginære impedans mot reell impedans i første kvadrant.

---

<sup>3</sup> En dynamisk variasjon i spenning eller strøm med tid, AC.

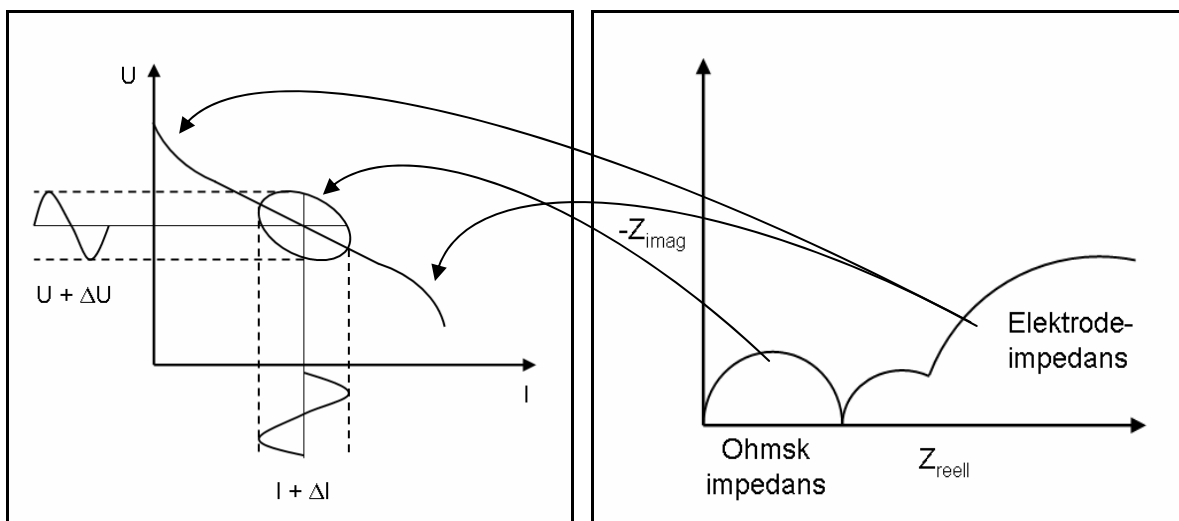
<sup>4</sup>  $X$  er her reaktans, men betegnelsen vil ikke bli benyttet videre.



*Figur 2.6 Nyquist-plott. Halvsirkelen illustrerer et konstruert impedanssveip fra høy til lav frekvens. Lengden av vektoren fra origo til et gitt punkt på halvsirkelen indikerer størrelsen på impedansen ved en gitt frekvens. Vinkelen angir faseforskyvning.*

Impedansspekteret i Figur 2.6 inneholder en rekke (konstruerte) målepunkter. Lengden på vektoren,  $|Z|$ , indikerer størrelsen på impedansen ved en gitt frekvens. Hvert punkt på halvsirkelen representerer en måling ved en bestemt frekvens. Ved å måle impedansen for et helt frekvensområde, dannes et impedansspekter.

Når EIS gjøres uten polarisering analyseres området rundt åpen celle spenning. Ved å legge på en DC- strøm eller spenning (bias), forskyves analyseområdet vekk fra åpen celle spenning. Figur 2.7 viser sammenhengen mellom de ulike prosessene i en strømspenningskarakteristikk (venstre) og et Nyquist-plott (høyre).



Figur 2.7 Venstre: Illustrasjon av AC-signalenes natur i et strøm-spenningsplot. Strøm-spenningskurven i bakgrunn illustrerer en typisk brenselcelleoppførsel. Høyre: Et typisk Nyquist-plott, med ohmsk impedans og elektrodeimpedans (skissert). Pilene refererer de ulike prosessene i Nyquist-plottet til de samme prosessene i strøm-spenningskarakteristikken.

Figur 2.7 (venstre) viser AC-signalenes posisjon i et typisk strøm-spenningsplot fra en brenselcelle. Det kan ses at (midtpunktet i) området som signalene dekker (oval på figur) befinner seg ved  $U$  og  $I \neq 0$ . Figur 2.7 viser her en pålagt DC strøm eller spenning (bias) i tillegg til AC-signalet. Hvor stort område som skal analyseres bestemmes ved størrelsen på AC-signalets amplitude,  $I_0$  eller  $U_0$ . Figur 2.7 høyre viser et Nyquist-plott, med konstruerte halvsirkler av tilsvarende prosesser.

### 2.4.3 Elektriske elementer i EIS

Det viser seg at de elektrokjemiske prosessene i polykrystallinske materialer danner distinkte **former** i et Nyquistplot. Ulike elektrokjemiske prosesser har ofte forskjellig responstid. Målinger ved forskjellig frekvens vil da ideelt sett kunne skille de enkelte prosessene fra hverandre. Disse prosessene kan representeres ved elektriske komponenter. Passive komponenter som motstand, kondensator og spole er eksempler på komponenter som kan brukes for å beskrive de elektrokjemiske prosessene.

### *Motstand*

En ideell motstand beskriver transport av ladningsbærere (for en viss lengde). En motstand måles i ohm,  $\Omega$ . Denne prosessen påvirker kun resistansen, som er den reelle delen av impedansen. Dette vil ikke føre til noen faseforskyving mellom strøm- og spenningssignalet, som vist av ligningen under.

$$R = \frac{U_0 \sin \omega t}{I_0 \sin \omega t} = \frac{U_0}{I_0} \quad (2.50)$$

En motstand vil dermed bli representert med en komponent kun langs den reelle impedansaksen i et Nyquist-plott, slik Figur 2.8 viser.

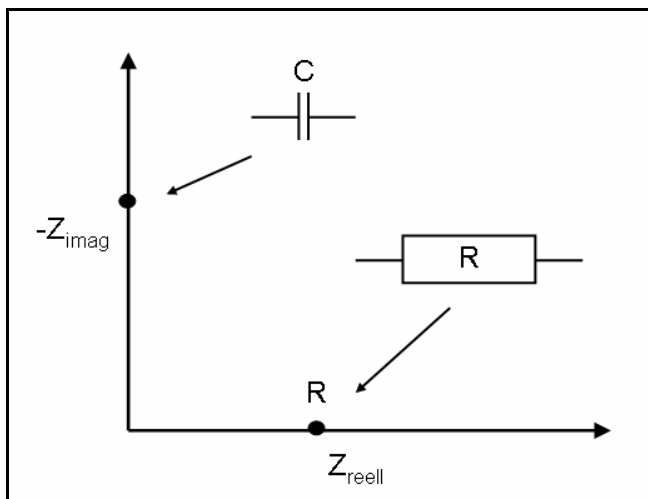
### *Kondensator*

En kondensator har evnen til å lagre energi i et elektrisk felt, som for eksempel når en spenning blir lagt over de to parallelle platene i en platekondensator. Ved en pålagt spenning lagres samme mengde elektrisk ladning på hver av de motsatt ladede plateelektrodene. En kondensator kan derfor ses på som en ideell isolator.

Kondensatorens evne til å holde på ladningen representeres ved dens kapasitans,  $C$ , og uttrykkes matematisk ved

$$X = -(\omega C)^{-1} \quad (2.51)$$

En kondensator har en  $90^\circ$  faseforskyvning mellom strøm- og spenningssignalet. Ved å sammenligne ligningen for en kondensator (lign 2.51) og ligningen for impedans (lign 2.49) ser man at kondensatoren kun har en komponent langs den imaginære impedansaksen, slik Figur 2.8 viser.



Figur 2.8 Nyquistplot. Punktene på den imaginære og reelle akse viser bidrag fra henholdsvis en ideell kondensator og en ideell motstand.

### Spole

Induktans er en effekt av det magnetiske feltet som dannes rundt en strømførende leder. En spole representerer induktans og kan ses på som en ideell leder. En spole representeres ved dens induktans,  $L$  og uttrykkes matematisk ved

$$X = \omega L \quad (2.52)$$

En spole har også  $90^\circ$  faseforskyvning mellom strøm og spenning, og vil derfor kun ha en komponent i det imaginære planet. I et Nyquist-plott vil et induktivt bidrag ha motsatt retning av et kapasitivt bidrag.

### Konstant fase element (CFE)

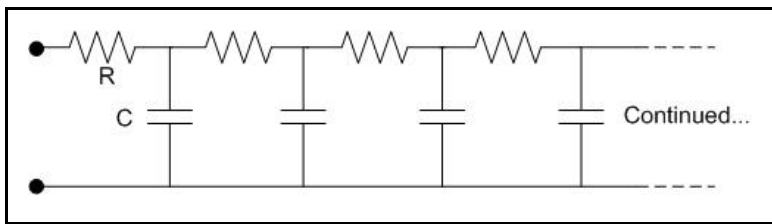
Elektrokjemiske prosesser oppfører seg ikke alltid som ideelle elektriske komponenter. Dobbeltlagskapasitansen er et eksempel på dette. Impedansen til et konstant faseelement (CPE) er definert som

$$Z = 1/Y_0(j\omega)^{-n} \quad (2.53)$$

hvor  $n$  er en indeks mellom -1 og 1, hvor det konstante faseelementet med  $n = 1$  representerer en kondensator og  $n = -1$  representerer en spole.  $Y_0$  er en variabel som indikerer størrelsen på det konstante faseelementet.

### Endelig lengde Warburg-element

Et annet eksempel på en elektrokjemisk prosess som beskrives ved et matematisk element, kan være diffusjon. Dette beskrives ofte ved et såkalt Warburg-element. Et Warburg-element kan beskrives elektrisk som en lang endelig rekke av motstander koblet til kondensatorer i et arrangement som vist i Figur 2.9 under. Størrelsen på Warburg-elementet avgjør de individuelle komponentenes størrelse og lengden på rekken av kretselementer.



Figur 2.9 Skisse av oppbygning av et endelig-lengde-Warburgelement.

Det matematiske uttrykket for impedansen til et Warburg-element er

$$Z = R \cdot \frac{\tanh((j\omega\lambda)^n)}{(j\omega\lambda)^n} \quad (2.54)$$

hvor  $R$  er diffusjonens resistans og  $n$  er en indeks  $= 0,5$ .  $\lambda$  er en parameter relatert til partiklenes diffusjon og geometriske størrelser.

$$\lambda = \frac{l^2}{D} \quad (2.55)$$

hvor  $l$  er effektiv diffusjonslengde og  $D$  er partiklenes effektive diffusjonskoeffisient.

### Enheter

Ved motstand og kapasitans for et spesifikt materiale brukes enhetene ohm,  $\Omega$ , og farad, F. For én-dimensjonale innretninger, som for eksempel elektrolytt, brukes



enheten  $\Omega$  cm og F cm. Ved to-dimensjonale innretninger, som elektrodeprosesser, benyttes enhetene  $\Omega$  cm<sup>2</sup> og F cm<sup>2</sup>.

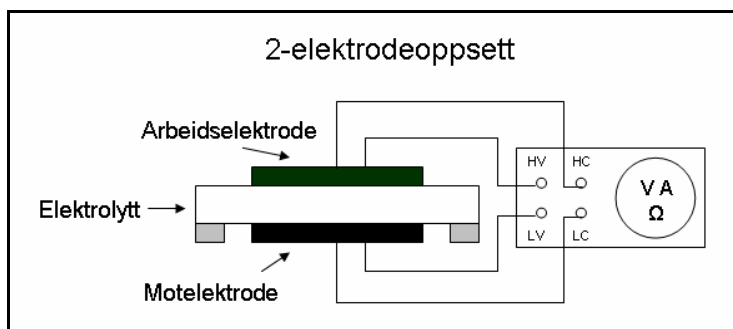
## 2.5 Måleteori

Måleoppsettgeometri, og prøvegeometri, sammen med et ønske om hvilke fysiske prosesser man vil måle, er avgjørende faktorer for hvilke målemetoder som bør benyttes ved karakterisering av brenselceller. Karakterisering av elektrokjemiske materials prosesser kan gjøres ved en rekke ulike målemetoder, både ved likestrøm (DC) og vekselstrøm (AC). Felles for de fleste metodene er at de baserer seg på strøm og spenning.

### 2.5.1 Måleoppsettsgeometri

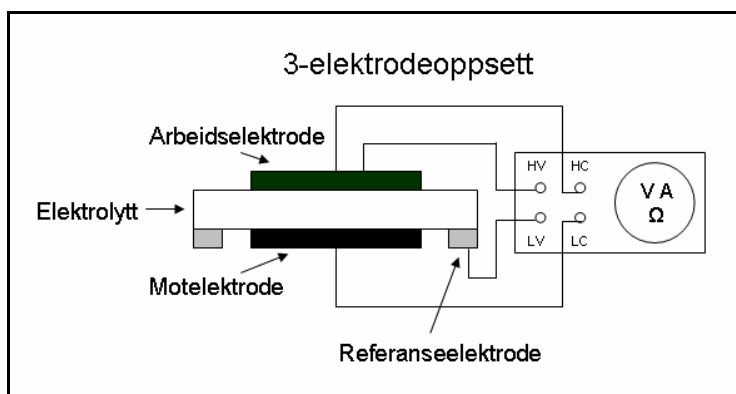
Det finnes i hovedsak to hovedoppsett for å karakterisere brenselceller. Begge baserer seg på ett oppsett med 4 ledere. Dette gjør at det strøm- og spenningssignalene kan måles på individuelle ledere både ved arbeids- og motelektroden. Ved å benytte 4 ledere måler man i prinsippet kun spenningsfallet mellom de to knutepunktene for strøm og spenningslederne på arbeids- og motelektroden. På denne måten slipper man uønsket bidrag fra ledninger og eventuelle dårlige kontakter.

Et oppsett med 2 elektroder blir ofte benyttet for karakterisering av hele brenselceller. Den målte responsen fra brenselcellen inneholder da bidrag fra kontakt mellom lederne og anoden, bidrag fra selve anoden, elektrolytten, katoden, og fra kontakten mellom katoden og de andre lederne. Et *to*-elektrodeoppsett kan ses i Figur 2.10 under.



Figur 2.10 To-elektrodeoppsett. Viser hvordan de fire lederne er koblet til arbeidselektrode og motelektrode. En skisse av et måleapparat er til høyre.

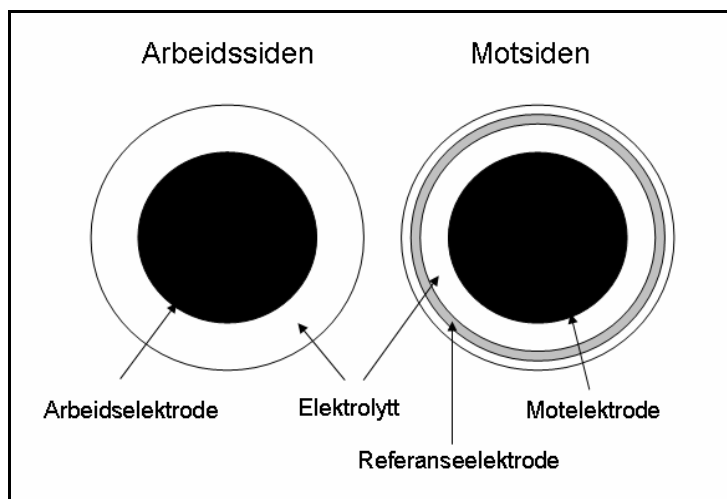
Et oppsett med 3 elektroder (se Figur 2.11) benyttes når det er ønskelig (og mulig, se avsnitt om prøvegeometri) å karakterisere en spesiell elektrode. I dette oppsettet blir to ledere koblet til arbeidselektroden (den man vil karakterisere), mens spenningslederen blir koblet til en isolert referanseelektrode og strømlederen til motelektroden. På denne måten måler man i prinsippet kun spenningsfallet over den ønskede elektroden, og slipper respons fra motelektrode og elektrolytt.



Figur 2.11 3-elektrodeoppsett. Viser hvordan lederne er koblet til arbeidselektrode, referanseelektrode og motelektrode.

## 2.5.2 Prøvegeometri

For karakterisering av elektroder benyttes det ofte symmetriske halvceller, slik Figur 2.12 viser. Disse halvsellene har ofte det ønskede elektrodematerialet som både arbeids- og motelektrode. Referanseelektroden kan være av et materiale med kjente egenskaper eller av samme materiale som arbeids- og motelektroden. Slike karakteriseringer gjennomføres ofte i et oppsett hvor begge elektrodene er i samme atmosfære.



*Figur 2.12 Skisse av en testcelle. Arbeidssiden viser arbeidselektroden montert på en bærende elektrolytt. Motsiden viser motelektrode og referanselektrode, i tillegg til den bærende elektrolytten.*

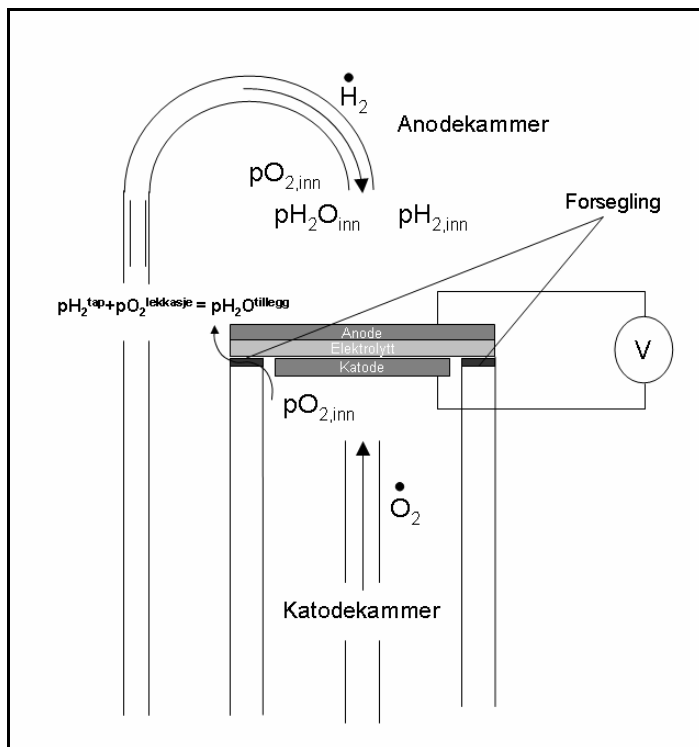
Ved karakterisering av høyytelse brenselceller, noe som ofte betyr tynne elektrolytter ( $L \sim 10 \mu\text{m}$ ), vil i følge Mogensen et al. [10] en referanselektrode montert ca  $500 \mu\text{m}$  utenfor en motelektrode ikke kunne gi et representativt responssignal. Strømtettheten ved referanselektroden vil ved et slik oppsett være over 50 ganger lavere enn mellom elektrodene ( $500 \mu\text{m}$  avstand /  $10 \mu\text{m}$  elektrolyttykkelse). Strømlinjene vil være tilnærmet parallelle med elektrolyttplanet ute ved referanselektroden, noe som vil påvirke den målte spenningen uheldig. En referanselektrode bør ideelt sett vært plassert mellom arbeids- og motelektroden, noe som for høyytelse anodebårede brenselcellene med tynn elektrolytt, kan være vanskelig å gjennomføre.

Problemer med referanselektroden resulterer i at karakterisering av elektroder av høyytelse brenselceller må gjøres med 2 elektrodeoppsett, der selve målemetoden har evnen til å skille elektrodeprosesser fra elektrolyttprosesser. Strømvbruddsmetoden og elektrokjemisk impedansspektroskopi er slike metoder.

## 2.6 Brenselcellemodellering

Når en brenselcelle driftes eller karakteriseres kan noen av parameterne måles, mens andre må regnes ut matematisk. Det kan derfor være nyttig å følge spesiene langs reaksjonslinjen/tidslinjen for å kontrollere driftsparameterne. Figur 2.13 viser hvordan de forskjellige partialtrykkene kommer til de to kamrene, samt en lekkasje

av oksygen fra katodekammeret til anodekammeret. En slik lekkasje resulterer i at noe hydrogen,  $pH_2^{tap}$ , reagerer med oksygen fra katodekammeret,  $pO_2^{lekkasje}$ , og gir et tillegg i vanndamp,  $pH_2O^{tillegg}$ . En slik lekkasje vil endre driftsparameterne for brenselcellen.



Figur 2.13 Skisse av målecellens to kamre. Forseglingen mellom brenselcellen og bærerøret skiller anode- og katodekammeret fra hverandre. Symbolene indikerer de individuelle partialtrykkene og gasstrømningshastighetene.

Når forseglingen er helt gasstett, vil gassparameterne ovenfor være de korrekte driftsparameterne for brenselcellen og den målte åpen celledspenningen<sup>5</sup>,  $U_{m\ddot{a}lt}$ , vil være (tilnærmet) lik Nernst-spenningen,  $E_N$ , for de partialtrykkene som kommer inn til kamrene fra gassblanderen (ved OCV).

<sup>5</sup> Åpen celledspenning, OCV, er spenningen målt over en prøve ved  $i=0$ .

$$U_{m\ddot{a}lt} = E_N = \frac{kT}{ze} \ln \left( \frac{pO_2^{anode}}{pO_2^{katode}} \right) \quad (2.56)$$

hvor  $pO_2^{anode}$  og  $pO_2^{katode}$  er oksygenpartialtrykket i henholdsvis anode- og katodekammer. Når  $U_{m\ddot{a}lt} \neq E_N$  kan dette være grunnet en endring i gassammensetningen i kamrene, forutsatt ren ioneledende elektrolytt. Dette er ofte et resultat av en liten lekkasje mellom de to kamrene. Det vil her være lite korrekt å benytte verdiene for gassammensetningen inn fra gassblanderen, for karakterisering av brenselcellen. En estimering av den reelle gassammensetningen inne ved elektrodene vil derfor være nødvendig. Dette beregnes med bakgrunn i den målte åpen cellespenningen. Da katodegassens strømningshastighet som regel er høyere enn anodegassens strømningshastighet (av støkiometriske årsaker) er det antatt at lekkasjen kun vil ha innvirkning på anodegassens sammensetning ( $pO_2^{katode} =$  konstant, ved OCV). Ligning 2.57 viser oksygenpartialtrykket på anodesiden korrigert for lekkasje.

$$pO_2^{anode} = pO_2^{katode} \cdot \exp \left( \frac{ze \cdot U_{m\ddot{a}lt}}{kT} \right) \quad (2.57)$$

Uttrykkene for de individuelle lekkasjekorrigerte molfraksjonene,  $X_{H_2}^{korr}$  og  $X_{H_2O}^{korr}$  på anodesiden er vist i ligning 2.58 og ligning 2.59.

$$X_{H_2}^{korr} = X_{H_2}^{inn} - 2 \cdot \frac{\frac{\sqrt{pO_2^{katode}}}{k_p} \cdot X_{H_2}^{inn} - X_{H_2O}^{inn}}{2 + 2 \frac{\sqrt{pO_2^{katode}}}{k_p}} \quad (2.58)$$

$$X_{H_2O}^{korr} = X_{H_2O}^{inn} + 2 \cdot \frac{\frac{\sqrt{pO_2^{katode}}}{k_p} \cdot X_{H_2}^{inn} - X_{H_2O}^{inn}}{2 + 2 \frac{\sqrt{pO_2^{katode}}}{k_p}} \quad (2.59)$$

hvor  $X_{H_2}^{korr}$  og  $X_{H_2O}^{korr}$  står for de korrigerte hydrogen- og vannmolfraksjonene.  $X_{H_2}^{inn}$  og  $X_{H_2O}^{inn}$  er molfraksjonene direkte fra gassblanderen. Partialtrykket for specie  $i$ ,  $p(i)$ , som tilsvarer molfraksjonene av samme specie,  $X_i$ , er gitt ved ligning 2.60.

$$p(i) = \frac{X_i \cdot T}{\dot{X}_i} \kappa \quad (2.60)$$

hvor  $\dot{X}_i$  er strømningshastigheten til specie  $i$ ,  $\kappa$  er en enhetsfaktor og  $T$  er temperatur.

De korrigerte parameterne kan dermed brukes som driftsparametere for brenselcellen. Faradays første lov for elektrolyse beskriver relasjonen mellom strøm og konsumert/produsert molfraksjon av et specie  $i$  ved

$$I = z \cdot X_i \cdot F \quad (2.61)$$

Ligning 2.61 er så utgangspunktet for å finne brenselsutnyttelsen,  $FU$ , og oksygenutnyttelsen,  $OU$ , ved en gitt trukket strøm,  $I$ , (her vist med hydrogen som brensel og oksygen som reaktant).

$$FU = \frac{I}{2 \cdot F \cdot X_{H_2}^{korr}} \quad (2.62)$$

$$OU = \frac{I}{4 \cdot F \cdot X_{O_2}^{korr}} \quad (2.63)$$

hvor faktoren 2 og 4 er antallet elektroner i henholdsvis anodeprosessen og katodeprosessen. De andre parameterne er som nevnt over. Modellering av de individuelle partialtrykkene på anodesiden etter strømtrekk kan gjøres gjennom ligning 2.64 og ligning 2.65.

$$X_{H_2}^{etter} = X_{H_2}^{korr} - \frac{I}{2 \cdot F} \quad (2.64)$$

$$X_{H_2O}^{etter} = X_{H_2O}^{korr} + \frac{I}{2 \cdot F} \quad (2.65)$$

Oksygenpartialtrykket på katodesiden etter strømtrekk beregnes ved ligning 2.66.

$$X_{O_2}^{etter} = X_{O_2}^{korr} - \frac{I}{4 \cdot F} \quad (2.66)$$

En sentral brenselcelleparameter er den arealspesifikke motstanden.

$$ASR = \frac{OCV - U}{I} \quad (2.67)$$

hvor  $ASR$  står for arealspesifikk motstand,  $OCV$  er åpen celledspenning (målt eller teoretisk) og  $U$  er spenningen ved trukket strøm,  $I$ . Arealsspesifikk motstand er en parameter for den totale motstanden for en brenselcelle ved de gitte driftsbetingelsene. Denne kan sammenlignes med total motstand fra stigningstallet til brenselcellens strøm-spenningskarakteristikk.

$$R = -\frac{\partial U}{\partial I} \quad (2.68)$$

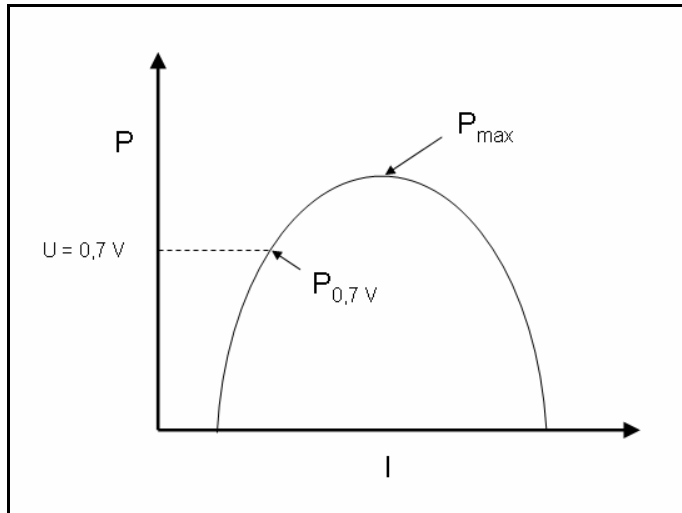
hvor  $\partial U/\partial I$  er den deriverte av spenning med hensyn på strøm. Det viser seg at arealspesifikk motstand er mindre følsom for små variasjoner i gassammensetningene, og er derfor ofte brukt til å sammenligne forskjellige brenselceller (ved ulike testoppsett). Den totale effekten til en brenselcelle kan regnes ut fra produktet av trukket strøm og spenning.

$$P = U \cdot I \quad (2.69)$$

Hvor  $P$  er effekt,  $U$  er spenning og  $I$  er strøm. Effekttetthet,  $p$  i  $\text{W cm}^{-2}$ , uttrykkes ved strømtetthet, der strømtetthet er trukket strøm på elektrodeareal med benevnning  $A$   $\text{cm}^{-2}$ , og spenning,  $U$  i  $\text{V}$ .

$$p = U \cdot i \quad ( 2.70 )$$

Figur 2.14 viser et typisk effektdiagram for en brenselcelle. Effekten kan oppgis både som maksimal effekt og som effekt ved et designpunkt som f.eks ved  $U = 0,7 \text{ V}$ .



Figur 2.14 Konstruert graf av brenselcelleeffekt i et strøm-spenningsplot. Toppunkt gir maks effekt. Effekt ved 0,7 V er ofte oppgitt til sammenligning av ulike brenselceller.



## 2.7 Termodynamikk

Termodynamikk beskriver effekten av endringer i temperatur, trykk og volum for et makroskopisk system. Uten strømtrekk (åpen celledspenning) og miksing av oksygen og brensel, opererer en brenselcelle reversibelt. Ved å anvende *termodynamikkens første lov* på dette systemet, beskrives endringen i systemets totale energi,  $\Delta^r H$ , ved summen av varme,  $q_{FCrev}$ , og arbeid,  $W_{FCrev}$ , lik

$$q_{FCrev} + W_{FCrev} = \Delta^r H \quad (2.71)$$

*Termodynamikkens andre lov* for et reversibelt system, uttrykker at det ikke er noen endring i entropi,  $\Delta S$ , ved varmeutvikling eller blanding av gasser, i et reversibelt system og er lik

$$\oint \Delta S = 0 \rightarrow \Delta^r S - \frac{q_{FCrev}}{T_{FCrev}} = 0. \quad (2.72)$$

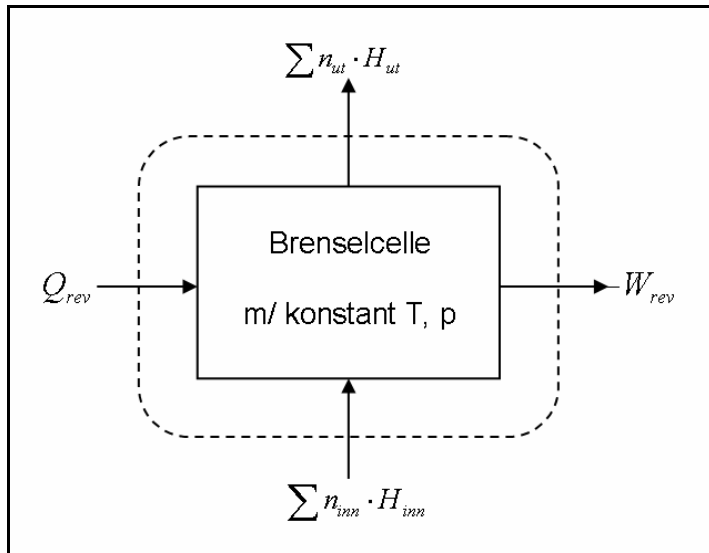
Det elektriske arbeidet,  $W_{FCrev}$ , i en reversibel brenselcelle kan uttrykkes fra ligning 2.72 ved

$$W_{FCrev} = \Delta^r H - \Delta^r S \cdot T_{FC} = \Delta^r G, \quad (2.73)$$

hvor  $\Delta^r G$  er endringen i Gibbs frie energi for reaksjonen. En brenselcelles virkningsgrad,  $\eta_{FCrev}$  (samme symbol som overpotensial), ikke er begrenset av Carnot-virkningsgraden, men uttrykkes ved forholdet mellom det maksimale elektriske arbeidet,  $\Delta^r G$ , og den totale energien,  $\Delta^r H$ , for reaksjonen mellom brensel og oksygen. Virkningsgraden for en reversibel brenselcelle, uten strømtrekk og brenselutnyttelse, kan da uttrykkes ved

$$\eta_{FCrev} = \frac{\Delta^r G}{\Delta^r H} \quad (2.74)$$

Figur 2.15 viser en skisse av de termodynamiske parameterne, total energi fra brensel og oksygen inn og ut, ved henholdsvis  $\Sigma H_{ut}$  og  $\Sigma H_{inn}$ , varme  $Q_{rev}$  og arbeid ut av systemet,  $-W_{rev}$ .



Figur 2.15 Skisse av termodynamikken for en brenselcelle ved konstant temperatur og trykk.

Når en brenselcelle genererer strøm fra den elektrokjemiske reaksjonen av hydrogen og oksygen til vann, vil brenselcellen generere varme fra det ohmske tapet i celle og brenselet vil mikses med vann fra reaksjonen. Dette medfører at systemet har gått fra et reversibelt system (uten strømtrekk og blanding av gasser) til et irreversibelt termodynamisk system ( $\Delta S > 0$ ). Ved økende brenselsutnyttelse, FU, vil vandamppartialtrykket,  $p_{H_2O}$ , på anodesiden øke. Brenselsutnyttelsen kan uttrykkes ved forholdet mellom brenselets massestrøm inn og ut, mellom 1 og 0, lik

$$FU = 1 - \frac{\dot{m}_{Fut}}{\dot{m}_{Finn}} \quad (2.75)$$

Brenselsutnyttelsen er proporsjonal med strømtrekket,  $I$ , og en funksjon av molarstrømmen av brenselet,  $\dot{n}_{Finn}$ , og antallet elektroner,  $n_{el}$ , som er avhengig av brenselet, og kan uttrykkes ved

$$FU = \frac{I}{n_{el}(-e) \cdot N_A \cdot \dot{m}_{Finn}} \quad (2.76)$$

(Se lign 2.62 for alternativ utledning av FU.) Ved antagelsen om ideell gass kan Nernst-spenningen for en brenselcelle uttrykkes ved bl.a. endring i Gibbs frie energi for reaksjonen og likevektskonstanten,  $k_{eq}$ , for reaksjonen

$$E_N = -\frac{\Delta^r G(T)}{n_{el} \cdot e} - \frac{kT \ln(k_{eq})}{n_{el} \cdot e} \quad (2.77)$$

Et av tapene i en brenselcelle kommer fra et spenningsfall,  $\Delta V_{ohmsk} = I \cdot R$ , ved ohmsk resistans pga varmeutvikling når strøm genereres. Dette ohmske spenningsfallet kan utledes gjennom et effekttap,  $P_{tap}$ .

$$P_{tap} = \Delta V \cdot I = I^2 \cdot R = T_{FC} \cdot FU \cdot n_{Finn} \cdot \Delta S_{irr} \quad (2.78)$$

hvor  $\Delta S_{irr}$  er økningen i entropi pga varmeutviklingen. Denne entropiøkningen kan uttrykkes ved

$$\Delta S_{irr} = \frac{(n_{el} \cdot e)^2 \cdot k \cdot FU \cdot \dot{n}_{Finn}}{T_{FC}}. \quad (2.79)$$

Det kan sees fra ligningen over at denne økningen i entropi er mindre for en fastoksid brenselcelle (SOFC) enn for, for eksempel, en polymerelektrolytt brenselcelle, på grunn av at fastoksid brenselcellens har en høyere driftstemperatur.

### 3. Litteratur

Dette kapittelet tar for seg litteraturen knyttet til oppbygningen av moderne fastoksid brenselceller og relevant karakteriseringslitteratur. For best virkningsgrad og ytelse må brenselcellens individuelle bestanddeler optimaliseres. Litteratur omkring bestanddelenes optimale struktur og dopingnivå har derfor blitt vektlagt. Katodens ioniske og elektroniske ledningsevne, samt mikrostruktur, som vi skal se i 3.1.1, må kollektivt optimaliseres for at katoden skal ha lav ohmsk motstand og god reaksjonsaktivitet for redusering av oksygen. Katoden må også være kjemisk stabil med hensyn på elektrolytten. I tilfeller hvor den ikke er kjemisk stabil med elektrolytten, kan et blokkeringslag (3.1.2), introduseres mellom katode og elektrolytt. Som vi skal se i 3.1.3 står elektrolytten for hoveddelen av den ohmske motstanden i en brenselcelle. Materialets ledningsevne og evne til å bli produsert som en tynn film er viktige faktorer. Anoden (3.1.4) har flere fellestrekk med katoden og må derfor også inneha mange av de samme egenskapene. For anodebårede brenselceller, hvor anoden står for hoveddelen av brenselcellens tykkelse, har optimalisering av mikrostruktur vist seg å være en viktig faktor for brenselcellens totale ytelse. Karakterisering av moderne hele brenselceller for bl.a. elektrodekinetikk (3.3), har vist seg å være utfordrende og påvirket av parasittiske bidrag. Kompliserende faktorer som gasskonsentrasjonsimpedans (3.2) og elektrodeaktivering (3.4) er eksempler på bidrag som ikke direkte er knyttet til selve brenselcellen, men av måleoppsett og karakteriseringsrutiner.

#### 3.1 Systemet NiYSZ|YSZ|YDC|LSCF

##### 3.1.1 LSCF

Da katoden karakterisert i denne oppgaven hadde en sammensetning lik  $\text{La}_{0,59}\text{Sr}_{0,41}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , vil litteratur hvor tilnærmet lik sammensetning er diskutert, bli prioritert over andre dopingnivåer i samme system.

I 1980 lanserte Matsumoto et al. [11] et arbeid som hevdet at perovskitten  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  hadde de høyeste katalytiske egenskapene som elektrode for

oksygenevolusjon for alkaliske løsninger. Sammen med andre arbeid i tiden etter ble perovskitt-type strukturen med to typer innskuddsmetaller på B-plass, vist å ha fordelaktige egenskaper for både elektrokatalytisk aktivitet og permeabilitet av oksygen.

Tai et al. publiserte i 1995 en omfattende karakterisering av systemet  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  med hensyn på doping på perovskittens A- og B-plass ( $\text{ABO}_3$ ). Arbeidet ble utgitt i to publikasjoner med fokus på doping av  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (B-plass) [12] og  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  (A-plass) [13]. Begge karakteriseringene tok for seg systemets strukturelle og elektriske egenskaper for mulig bruk som katode i fastoksid brenselceller.

### *Generelle trender i systemet $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ , struktur og ytelse*

Røntgendiffraksjon (XRD) ble gjennomført ved romtemperatur (RT) for hele systemet. For systemet med varierende Fe-doping ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ) ble det funnet romboedrisk symmetri for Fe-innhold lavere enn 70 mol %, og en ortorombisk symmetri ved høyere Fe-innhold. En faseovergang fra ortorombisk til romboedrisk symmetri ble funnet for høye Fe-innhold ( $y = 0,8$  til  $1,0$ ) ved 60 til 250 °C. Lavere Fe-innhold enn dette hadde en romboedrisk symmetri i hele temperaturintervallet (RT til 1000 °C). For systemet med varierende Sr-doping ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ ) ble romboedrisk symmetri funnet for Sr-innhold  $\geq 30$  mol %, mens en ortorombisk symmetri ble funnet for Sr-innhold  $\leq 20$  mol %. Ved et Sr-innhold på 60 mol % og høyere ble det funnet sekundære faser av Co/Fe-oksider og målinger fra disse prøvene ble dermed ikke tatt med i den videre karakteriseringen. Dilatometri ble gjort for begge systemene og en økning i termisk ekspansjonskoeffisient (TEC) ble funnet ved synkende Fe-innhold ( $y = 1$ : 12,6 og  $y = 0$ : 19,7  $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Det ble også funnet en økning i TEC ved økende Sr-innhold ( $x = 0$ : 13,1 og  $x = 0,6$ : 16,8  $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Et arbeid av Mai et al. [14] bekrefter økende TEC med økende Sr-innhold for den samme perovskittstrukturen (utdypende eksempel:  $\text{Ce}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ , TEC = 23,7  $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). For systemet med varierende Sr-doping ble det funnet en hysteresisk oppførsel ved oppvarming og nedkjøling i Ar(g). Dette ble forklart ved en irreversibel ekspansjon ved høye temperaturer, og ble underbygget ved termogravimetrimålinger. Ved de høyeste temperaturene ble det observert et avvik fra den ellers lineære sammenhengen mellom ekspansjon og temperatur. Termogravimetri (TG) ble gjennomført for begge systemene og et vekttap ble funnet ved de samme

temperaturene som ekspansjonsmålingene avviket fra den lineære utviklingen med hensyn på temperatur. Det viste seg at Sr-doping på (A-plass) hadde en større effekt på vekttapet enn Fe-doping. Vekttapet ble funnet til å være et resultat av økning i konsentrasjon av oksygenvakanser. Dette var i overensstemmelse med Zhang et al. [15] publisert i 1990. Oksygenreduksjonen ved 1000 °C ga en støkiometri lik  $\text{LaSrCoFeO}_{2,88}$  for Sr-innhold lik 40 mol %, mens det var tilnærmet ingen reduksjon for prøven uten Sr-doping. Det viste seg også at temperaturen hvor reduksjonen startet hadde en tendens mot høyere temperaturer ved synkende Sr-innhold. Tai et al. [12] indikerte at en økning i størrelsen på kationene ved reduksjon fra høy til lav valens var noe av forklaringen til ekspansjonen, da en slik reduksjon må finne sted for å opprettholde elektronøytraliteten ved dannelse av oksygenvakanser. Dette fant ikke sted ved oppvarming og nedkjøling av Fe-dopingsystemet.

De elektriske egenskapene til systemet ble karakterisert ved ledningsevne målinger (ved 100 Hz) og målinger av Seebeck-koeffisient. En positiv Seebeck-koeffisient ble målt for alle dopingnivåene i begge systemene i hele temperaturintervallet, noe som indikerer p-type ladningsbærere (elektronhull,  $h^*$ ). p-type ladningsbærere og oksygenvakanser kan følge defektkjemiligningen som vist under.



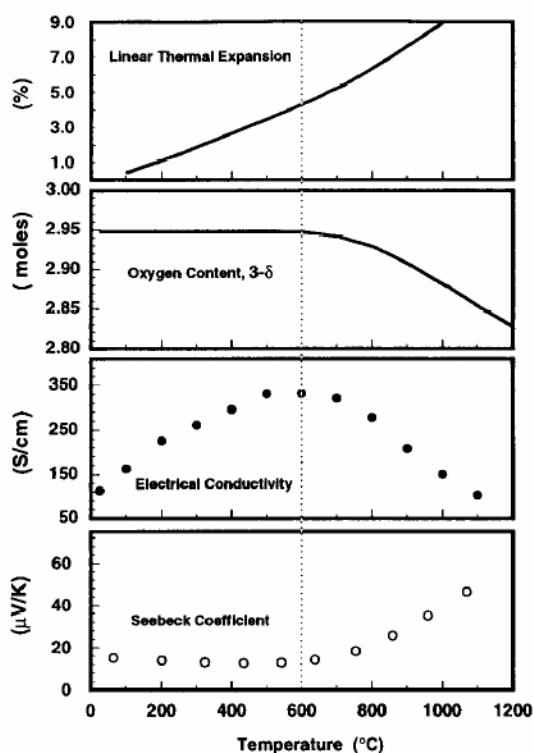
Seebeckkoeffisienten (Q) viste seg å øke ved økende Fe-innhold, noe som indikerer at konsentrasjonen av ladningsbærere (C) er høyere for de med lavt Fe-innhold og høyt Co-innhold (lave y). Prøvene med Fe-innhold  $\geq 0,8$  viste seg å ha et minimum i Seebeckkoeffisient ved ca 800 °C. Økningen etter dette minimumet indikerer reduksjon i ladningsbærerkonsentrasjon, noe som stemmer med dannelsen av oksygenvakanser diskutert over og fra defektkjemiligningen 3.1. En akseptordoping av A-plassen med Sr, kompenseres av oksygenvakanser (som indikert ved TG) og valensreduksjon av Fe og/eller Co på B-plassen. Fra elektronøytraliteten  $[Sr'_{La}] = [B_B^{\bullet}] + 2[v_o^{\bullet\bullet}]$  kan man se at en dannelse av en oksygenvakans resulterer i at to hull blir eliminert.

Ledningsevne målingene, av systemet med varierende Fe-innhold, viste en markant økning ved nedgang i Fe-innhold ( $\sigma = 1600 \text{ S cm}^{-1}$  ved y = 0 og  $\sigma = 90 \text{ S cm}^{-1}$  ved y = 1). Systemet med varierende Sr-innhold viste en økning i maksimal ledningsevne

med økende Sr-innhold ( $\sigma = 60 \text{ S cm}^{-1}$  ved  $y = 0,1$  og  $\sigma = 330 \text{ S cm}^{-1}$  ved  $x = 0,4$ ). Ledningsevne som funksjon av temperatur viste at alle dopingnivåene hadde et toppunkt i temperaturintervallet (RT til  $1000^\circ\text{C}$ ). Nedgangen i ledningsevne etter dette toppunktet fant sted ved samme temperatur som dannelsen av oksygenvakanser.

### *Oppsummering for systemet eksemplifisert på $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$*

$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  viste seg å ha en TEC lik  $15,3 \text{ K}^{-1}$  fra 100 til  $600^\circ\text{C}$ , ved høyere temperaturer bøyer termiskekspansjonskurven mot høyere TEC. TG i det samme temperaturintervallet viser dannelsen av oksygenvakanser. Elektrisk ledningsevne (  $\sigma = 330 \text{ S cm}^{-1}$  ved  $550^\circ\text{C}$  ) og Seebeck-måling viser henholdsvis et toppunkt og et bunnpunkt ved tilnærmet lik temperatur som hvor de to ovennevnte endringene begynner. Figur 3.1 under illustrer disse fenomenene.



Figur 3.1 Lineær termisk ekspansjon, oksygeninnhold, elektrisk ledningsevne og Seebeckkoeffisient som funksjon av temperatur. Hentet fra [13].

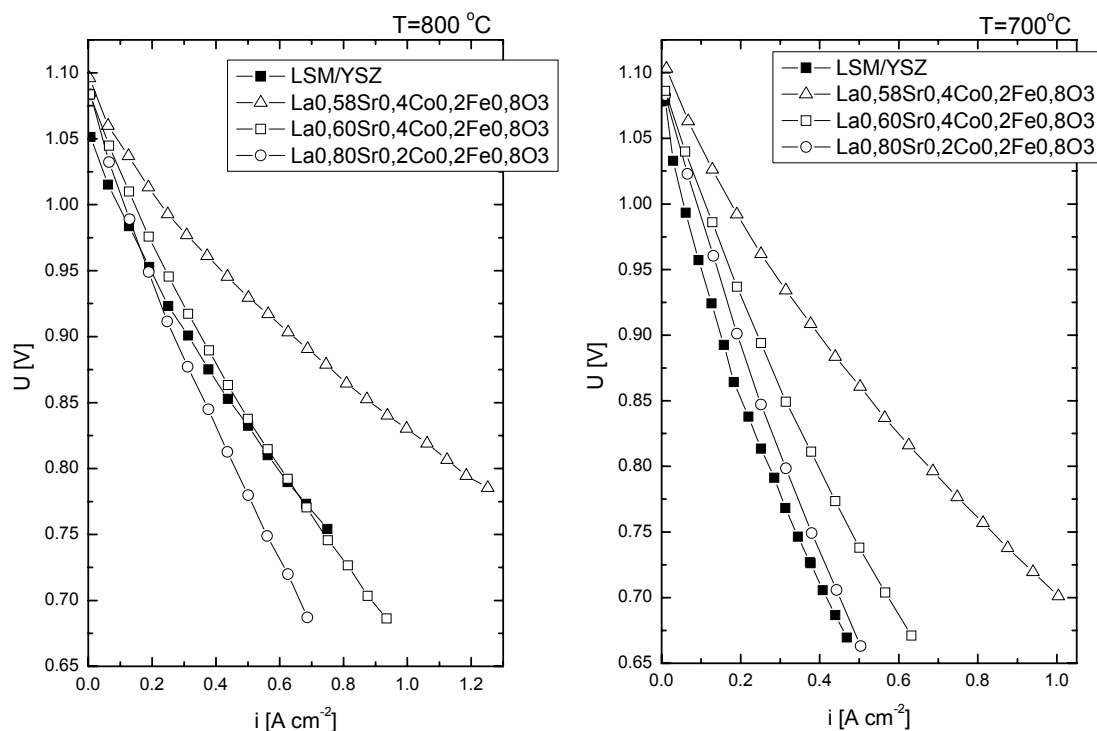
Tai et al. forklarte ekspansjonen ved høy temperatur med økning i størrelsen på B-plass ionet fra valensreduksjon av Fe og/eller Co pga dannelsen av oksygenvakanser. Mai et al. [13] støttet også denne konklusjonen. p-type ladningsbærerne (og

oksygenvakansene) ble dannet fra akseptordoping av La med Sr. Det viste seg imidlertid at nedgangen i ladningsbærerkonsentrasjon ved høye temperaturer ikke var til strekkelig til å forklare hele nedgangen i ledningsevne. Fra Gaur et al. [16] ble det hevdet at mobiliteten til ladningsbærerne for  $\text{LaFeO}_3$  er ca tre ganger lavere enn for  $\text{LaCoO}_3$ . Det forholdsvis høye Fe-innholdet (80 mol %) i prøven og dermed redusert ladningsbærmobilitet kan være en medvirkende faktor til nedgangen i ledningsevnen.

### *Underskudd på perovskittens A-plass, økt ytelse*

I et arbeid av Mai et al. [17] ble det undersøkt om et vakanser på perovskittens A-plass hadde noen effekt på  $\text{La}_{0,6-z}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  katodens ytelse. Prøver med  $z = 0, 0,02$  og  $0,05$  ble testet i temperaturintervallet fra 650 til 800 °C. Testen ble utført på en anodebåret (Ni-YSZ) fastoksid brenselcelle med gadoliniumdopet ceriumoksid (CGO) som blokkeringslag og yttriumdopet zirkoniumoksid (8YSZ) som elektrolytt. Strøm-spenningsskarakteristikk ble gjort med strømtetthet og effekttetthet ved 0,7 V, samt arealspesifikk motstand (ASR) ble benyttet som parametere for ytelsen av de ulike testcellene. For å kunne sammenligne ulike dopingnivåer og effekten av vakanser på A-plass, ble sintringstemperaturen variert for å holde mikrostrukturen i katoden så konstant som mulig for alle prøvene. Dette var en viktig forutsetning, da katodens mikrostruktur er kjent for å ha stor innflytelse på brenselcellers ytelse [18]. Mai et al. [17] målte en strømtetthet ved 800 °C på  $1,76 \text{ A cm}^{-2}$  og ASR lik  $0,179 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$  for testcellen med 2 mol % lantanvakanser ( $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ) og  $1,23 \text{ A cm}^{-2}$  og ASR lik  $0,253 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$  for cellen med 5 mol % lantanvakanser ( $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ) mot  $0,90 \text{ A cm}^{-2}$  ASR lik  $0,325 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$  for cellen *uten* vakanser på A-plass ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ). Resultatene viser en forbedring i ytelse ved å innføre vakanser på A-plass og er i følge Mai et al. en faktor 2 bedre enn den tradisjonelle strontiumdopede lantanoksidkatoden (LSM), særlig ved lavere temperaturer. Et lignende arbeid av Tietz et al. også fra gruppen i Jülich ”konstaterer” denne økningen i ytelse for LSCF i henhold til LSM. Fra Figur 3.2 kan man se den forholdsvis høye temperaturavhengigheten mellom 800 °C og 700 °C til LSM, noe som er langt mindre for LSCF.

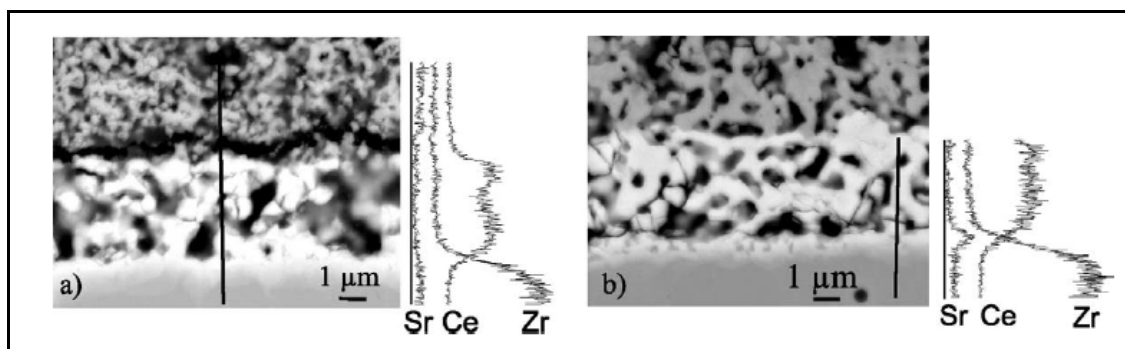




Figur 3.2 Rekonstruert strøm-spenningskarakteristikk [17] av brenselceller med L0,8SCF, L0,6SCF, L0,58SCF og tradisjonell LSM katode ved 800 °C og 700 °C.

### 3.1.2 Blokkeringslaget YDC, reaktivitet mellom LSCF og YSZ

En reaksjon mellom oksider som inneholder Sr og Zr ved høye temperaturer har vært observert av flere forskningsgrupper [17, 19, 20]. Et blokkeringslag av gadolinium- (CGO) eller yttriumdopet (YDC) ceriumoksid mellom de reaktive oksidlagene har vist seg å dempe denne reaktiviteten. Mai et al. [14] undersøkte i 2005 en full anodebåret (Ni-YSZ) brenselcelle med fokus på reaktiviteten mellom en katode basert på  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  med forskjellig Sr-doping og en yttriumdopet zirkoniumoksid elektrolytt. Blokkeringslaget var Gadoliniumdopet ceriumoksid (CGO). Resultatene fra arbeidet viste at Sr-innholdet i katoden og sintringstemperaturen var viktige parametere. Ved SEM-karakterisering ble det detektert et lag av en isolerende fase av  $\text{SrZrO}_3$  mellom blokkeringslaget (CGO) og elektrolytten (YSZ) ved Sr-konsentrasjoner på ca 40 mol %. SEM/EDX viste at testcellene med 20 mol % Sr-konsentrasjon ikke hadde tegn til denne isolerende  $\text{SrZrO}_3$ -fasen.



Figur 3.3 SEM-bilder og EDX analyser av grenseflaten mellom LSCFO/CGO/8YSZ. a) EDX viser tilnærmet ingen Sr-konsentrasjon i grenseflaten CGO/8YSZ (det lille Sr-utslaget ved elektrolytt er en artefekt pga overlapp mellom  $Zr(L_{\alpha})$  og  $Sr(L_{\alpha})$  i røntgen spekteret). b) viser et lite sjikt av Sr ( $SrZrO_3$ ) mellom CGO og YDS.

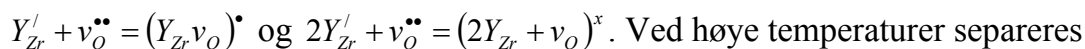
Det har også vist seg at den lavere sintringsaktiviteten til blokkeringslaget, bestående av CGO eller YDC, sammenlignet med elektrolytten (YSZ) har resultert i en porøs struktur på blokkeringslaget. Et porøst blokkeringslag tillater (i mindre grad, men like vel) Sr-ioner til å diffundere til elektrolytten. En høyere sintringstemperatur resulterer i et tettere blokkeringslag, men den høye temperaturen har i visse tilfeller ført til økt reaksjonsaktivitet mellom Sr og Zr under selve sintringen, og det isolerende laget av  $SrZrO_3$  ble dermed dannet under sintringen.

### 3.1.3 Elektrolytt (YSZ)

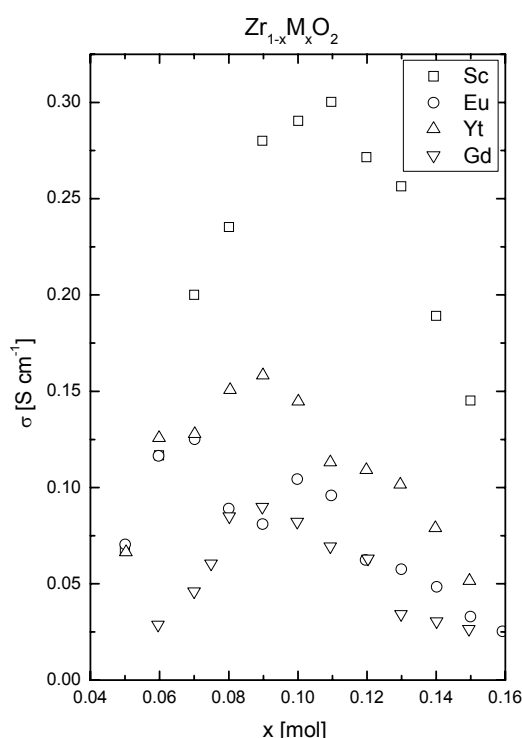
I 1890 observerte Nernst [3] for første gang ionisk ledningsevne i  $ZrO_2$  dopet med 15 wt %  $Y_2O_3$ . Siden denne oppdagelsen er mye arbeid lagt ned i dette systemet. For en velfunksjonerende elektrolytt, er høy ionisk ledningsevne, neglisjerbar elektronisk ledningsevne, stabilitet i oksiderende og reduserende atmosfærer, gasstetthet og mulighet for tynnfilmproduksjon viktige egenskaper. Zirkonia-systemet har fluoritt-type struktur med en *fcc* plassering av kationer og hvor anionene fyller alle de tetraedriske hulrommene. Det er velkjent at doping av  $ZrO_2$  med  $Y_2O_3$  fører til en substitusjon av  $Y^{3+}$  på  $Zr^{+4}$  plass og dannelsen av oksygenvakanser,  $v_O^x$ , som ladningskompenserende defekt, slik Kröger-Vink-notasjonen under viser.



Ved lavere temperaturer kan clusterdannelse av defektene finne sted lik



Ved høye temperaturer separeres clusterne og oksygenvakansene er dermed mer mobile [21], noe som påvirker den ioniske ledningsevnen direkte. Sc-dopet zirkonia (SSZ) har en høyere ledningsevne enn YSZ, men YSZ er fortsatt den mest brukte grunnet bl.a. bedre stabilitet og mekanisk styrke. I Figur 3.4 vises ledningsevne for en rekke dopanter av  $ZrO_2$  som funksjon av dopingnivå. Maksimal ledningsevne for YSZ kan ses ved ( $x = 0,08$ ) 8 mol %  $Y_2O_3$ .



Figur 3.4 Rekonstruert ledningsevnedata fra [21], Ledningsevne som funksjon av mol % doping av systemet  $Zr_{1-x}M_xO_2$ . Dopanter (M): scandium, europium, yttrium og gadolinium.

Høyest ledningsevne finner man for dopanter med minst avvik i ioneradius i forhold til vertskationen,  $Zr^{4+}$ .

Tabell 3.1 [21] viser viktige elektrolyttparametere for 8YSZ og 11SSZ, som begge er gode kandidater til fremtidens SOFC elektrolytter. 11SSZ viser særlig bedre ledningsevne enn 8YSZ, men grunnet en reduksjon ytelse ved langvarig drift for 11SSZ har 8YSZ vist seg å være foretrukket.

Tabell 3.1 Ledningsevne ved 1000 og 800 °C, mekanisk styrke og termisk ekspansjonskoeffisient for 8 mol % yttriumdopet zirkonia og 11 mol % scandium dopet zirkonia.

Materiale	$\sigma$ ved 1000 °C (S cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ ved 800 °C (S cm <sup>-1</sup> )	Mekanisk styrke (MPa)	TEC (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
8YSZ	0,16	0,03	279	10,5
11SSZ	0,32	0,12	255	10,0

### 3.1.4 Anode (NiYSZ)

For velfungerende anoder kreves det god elektronisk og ionisk ledningsevne for å minimalisere de ohmske tapene, høy elektrokatalytiske egenskaper for oksidering av brenselet, en porøs mikrostruktur som opprettholder et stort antall trefasegrenser (TPB) og minimere konsentrasjonspolarisasjon, en kjemisk stabilitet med hensyn på elektrolytten (mot dannelse av uønskede faser) og en termisk ekspansjonskoeffisient som er kompatibel med brenselcellens elektrolytt og katode. En maksimering av *en* av parameterne på bekostning av de andre nødvendige egenskapene vil ikke være hensynsmessig, da den totale anodeytelsen er et resultat av en kollektiv optimalisering.

#### Mikrostruktur og ledningsevne

J.-H. Lee et al. [22] viste kvantitativt analyse av brenselcelleanoder med hensyn på mikrostruktur og elektriske egenskaper. Ni-YSZ-cermet, som er en *to-fase kvasi* blandet leder, har vist seg å dekke disse behovene tilfredsstillende ytelsesmessig og økonomisk, og er derfor den mest brukte anoden for høytemperatur brenselceller. Det arbeides med alternative anoder av som er en-fase med både ionisk og elektronisk ledningsevne, særlig for brenselceller med redusert arbeidstemperatur. Fergus [23] publiserte i 2005 en evaluering av alternative anoder til Ni-YSZ. Disse var i hovedsak anoder av perovskitt- og fluorittstruktur.

Det er velkjent at anodens mikrostruktur er avgjørende for dens totale ytelse. J.-H. Lee et al. [22] analyserte Ni-YSZ-cermet anoder med varierende Ni-innhold fra 10 til 70 vol % for de mikrostrukturrelaterte parameterne innvirkning på ledningsevne og ytelse ved hjelp av elektronmikroskopi og ledningsevнемålinger. Ni-YSZ-cermet ble laget ved redusering av NiO-YSZ og en økning av porøsitet ble funne proporsjonal

med NiO-innholdet og dermed konkludert med at den porøse strukturen i hovedsak ble dannet under reduseringen av NiO-YSZ til Ni-YSZ. Det ble observert en kornstørrelse for NiO tilnærmet lik 3-5  $\mu\text{m}$  og en Ni-kornstørrelse tilnærmet lik 10  $\mu\text{m}$  etter redusering. En sammenvekst av Ni-korn ble foreslått av forfatteren som en forklaring på den relativt store Ni-kornstørrelsen. Det ble funnet utfordrende å skille de ulike fasene fra hverandre da tilbakesprettskoeffisientene for Ni og YSZ var for like og forskjellige teknikker ble derfor benyttet for å oppnå de ønskede parameterne. Ni-fasen ble identifisert ved optisk mikroskopi, da refleksjonsindeksen til Ni er forskjellig fra YSZ og porene. Porene kunne skilles fra de faste fasene i SEM (tilbakespredtselektron-detektoren), mens etsning med saltsyre av Ni-fasen ble gjort for å få data fra YSZ-fasen. J.-H. Lee et al. observerte at Ni-kornstørrelsen økte fra ca 3  $\mu\text{m}$  (ved 10 vol % Ni) til ca 5  $\mu\text{m}$  (ved 70 vol % Ni), mens YSZ-kornstørrelsen ble redusert fra ca 4 til ca 1,5  $\mu\text{m}$  i samme Ni-innholdsområde. Poreperimeteren (lengden av grenseflaten rundt en pore) ble funnet å øke med økende Ni-innhold og en mikrostruktur kontrollert av Ni ble dermed foreslått. Det viste seg at den økte poreperimeteren var resultat av mer kompleks porestruktur og i mindre grad en økning av selve porestørrelsen. *Line intercept*-metode og *kvantitativ mikroskopisk* teori ble benyttet for å finne et estimat på fasenes antall grensepunkter og dermed grensefellesskap<sup>6</sup> og arealet delt mellom fasene. Grensefellesskapet mellom Ni-Ni og YSZ-YSZ ble funnet til å være proporsjonalt med anodesammensetningen. Grensefellesskapet mellom de ulike fasene var mer kompleks. Grensefellesskapet for Ni-YSZ viste et klart maksimum ved ca 40 vol % Ni på ca 0,20, mens et maksimum for grensefellesskapet Ni-pore ble funnet ved ca 45 vol % Ni på ca 0,08. Grensefellesskapet YSZ-pore var synkende med økende Ni-innhold fra 0,13 til 0,02. Arealet delt mellom de ulike fasene viste også en forholdsvis kompleks utvikling ved økende Ni-innhold, mens korngrænsearealet delt mellom like faser ble funnet til å være proporsjonal med anodesammensetningen. Maksimum for areal delt mellom fasene ble funnet ved andre Ni-innhold i forhold til de maksima funnet for grensefellesskapene. Maksimalt areal mellom Ni og pore ble funnet ved ca 35 vol % og ved ca 52 vol % Ni for arealet mellom Ni og YSZ. Det ble observert en tilnærmet konstant areal mellom YSZ og pore ved de ulike Ni-innholdene. Ledningsevнемålinger som funksjon av grensefellesskapet/kontinuitet for Ni og YSZ

---

<sup>6</sup> Grensefellesskap: forholdet mellom lengden på grenseflaten mellom de to faste fasene og lengden på grenseflaten mellom de faste fasene og porene.

viser at Ni-kontinuitet over 0,2 og YSZ-kontinuitet lavere enn 0,2 gir den høyeste ledningsevnen. Dette tilsvarer et ideelt Ni-innhold på 40 – 50 vol %. Chang-Hyun Lee et al. [18] observerte en ideelle anodesammensetningen på ca 45 vol %, noe som bekrefter konklusjonen fra J.-H. Lee et al. Chang-Hyun Lee et al. gjorde også impedansspektroskopi på anodene, og observerte to halvsirkler for anodeprosessene. Impedansen til den høyfrekvente halvsirkelen, som ofte assosieres med ladningsoverføring mellom fasene, viste seg å være lang mindre enn for den lavfrekvente halvsirkelen. Dette er noe i strid med impedansspektroskopi gjort av Kong et al. [24] for en tilnærmet lik anodesammensetning, som observerte at ladningsoverføring sto for den dominerende elektrodeprosessen ved en ideell anodesammensetning. Det er her viktig å presisere innflytelsen av elektrodens mikrostruktur på den totale anodeimpedansen.

### *Anoder med gradient i porøsitet*

Kong et al. [24] så også på det de kalte gradientanoder. Dette var anoder med gradient i porøsitet fra grenseflaten mellom elektrolytt-anode og ut mot anodekammeret. Anoden ble produsert i lag med økende NiO-innhold i forhold til YSZ (50:50, 60:40 og 70:30) og ble analysert ved å endre de ulike lagenes tykkelse. I samsvar med J.-H. Lee et al. [22] ble NiO-innholdet brukt for å kontrollere anodens porøsitet. Ved strøm-spenningsmålinger av cellene ble det funnet en markant økning i effektetthet fra ca  $250 \text{ mW cm}^{-2}$  (bestående av kun et lag på  $60 \text{ }\mu\text{m}$  av NiO:YSZ lik 60:40) til ca  $470 \text{ mW cm}^{-2}$  (bestående av to lag på  $20 \text{ }\mu\text{m}$  med NiO:YSZ på henholdsvis 50:50 og 60:40). Impedansspektroskopi viste også her to halvsirkler, hvor den høyfrekvente halvsirkelen ble funnet størst og beskrevet av ladningsoverføring mellom anode og elektrolytt, mens den mindre lavfrekvente halvsirkelen ble assosiert til adsorpsjon og/eller en sen overflatediffusjon. Reduksjon av den totale anodeimpedansen ved optimalisering av de ulike anodelagene og forholdet mellom de to anodeprosessenes impedans ble konkludert som et bevis på en optimalisert anodeoppbygning.

### *Utfordringer*

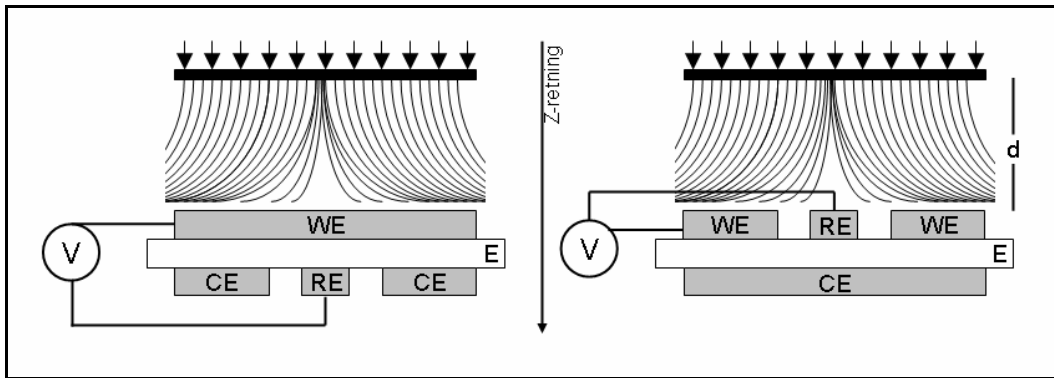
Utfordringer som svovelforgiftning, karbonsedimentering av anodens nikkel ved hydrokarboner som brensel og mekanisk stress og mikrostrukturendringer som resultat av redusering/oksidering av Ni-YSZ-cermet anoden, har ført til økt fokus på

andre anodematerialer (fortrinnsvis *en-fase*). Fergus [23] utga i 2005 en evaluering av noen aktuelle kandidater til å erstatte Ni-YSZ. Perovskitt-type titanater som  $\text{SrTiO}_3$  har i følge Fergus vist motstandsdyktighet mot svovelforgiftning. En ledningsevne på La-dopet  $\text{SrTiO}_3$  på  $82 \text{ S cm}^{-1}$  ved  $800^\circ\text{C}$  er et lovende resultat for anoder basert på hydrokarbonbrensel. Zirkonia-baserte anoder med fluoritt-type struktur viser også lovende resultater, med Ti-dopet YSZ som en god kandidat.

## 3.2 Gasskonsentrasjonsimpedans

Gassfasens impedans kommer fra koblingen av diffusjon og konveksjon, i anodens mikrostruktur (særlig ved anodebårede brenselceller). Uavhengig av gassens inngangshastighet vil det være et lag nær elektroden hvor diffusjon vil dominere over konveksjon, et stagnasjonslag. Det viser seg at ved lave gasshastigheter kan diffusjon dominere over konveksjon i hele gasskammeret, og resultere i betydelig bidrag til overpotensialet. Ved et strømtrekk vil produksjonen av vanndamp fra reaktantene på grenseflaten mellom elektrolytt og elektrode resultere i en Stefan-type gasstrøm vekk fra denne grenseflaten og i motsatt retning av diffusjonen og konveksjonen fra brenselgassen (som strømmer fra anodekammeret mot elektrolytten). Ved et strømtrekk på  $1 \text{ A cm}^{-2}$  og lave gassinngangshastigheter vil disse konkurrerende gasstrømningene være i samme størrelsesorden og vil resultere i et betydelig bidrag til gassfaseimpedansen (kalt gasskonsentrasjonsimpedans ( $R_{\text{conc}}$ ) av Bessler [25]).

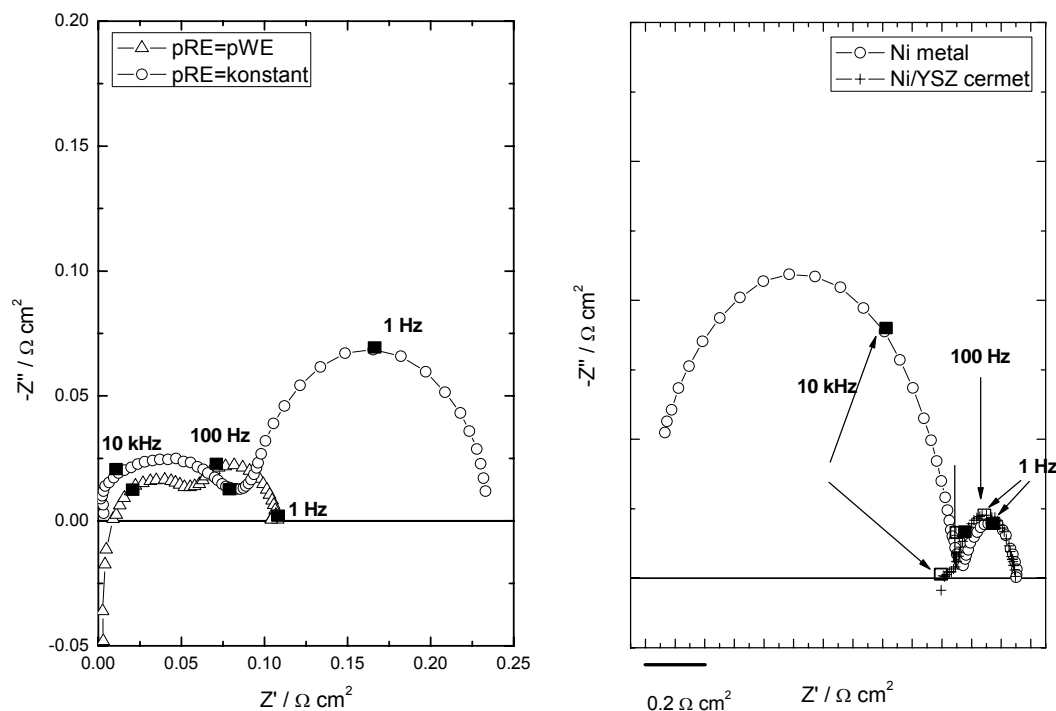
Under sin doktorgrad ved *Risø National Laboratory og University of Twente*, erfarte Primdahl og hans veiledere Mogensen og Bouwmeester [26] at det oppsto en ekstra halvsirkel i et nyquist-plott, ved EIS, når man gikk fra å måle elektrodeimpedans ved et oppsett med *symmetrisk* atmosfære til *to ulike* atmosfærer. Primdal og Mogensen kalte dette parasittiske bidraget *gassomsetningsimpedans*. Figur 3.5 viser et treelektrodeoppsett (med referanseelektrode) der arbeidselektroden og referanseelektroden er i henholdsvis forskjellig og lik atmosfære.



Figur 3.5 Venstre: Overpotensial måles mellom arbeidselektrode i forskjellig atmosfære fra referanseelektrode.  $p_{RE} = \text{konstant}$ . Høyre: Referanse elektrode og arbeidselektrode er i samme atmosfære.  $p_{RE} = p_{WE}$ . Pilene indikerer gassens inngangsretning.  $d$  indikerer avstanden mellom gassinnløp og elektrode.

Et arbeid av Primdahl og Mogensen [27] i 1998 prøvde å belyse at måleoppsett og målebetingelser kan ha dominerende parasittiske bidrag ved elektrode/brenselcellekarakterisering. Primdahl og Mogensen erfarte at karakterisering ved forskjellig brenselutnyttelse ga spesielt forskjellige resultater på ellers identiske testprøver. Det viste seg ved elektrodekarakterisering på to identiske anodebårede brenselceller ved 5 % brenselutnyttelse (FU) og 85 % brenselutnyttelse, en betydelig forskjell i elektrodeimpedansen på henholdsvis  $0,27 \Omega \text{ cm}^{-2}$  og  $0,48 \Omega \text{ cm}^{-2}$  (data hentet fra [27]). Det ble også gjort målinger med forskjellige anoder ved identiske måleoppsett (to atmosfærer) for å underbygge at det parasittiske bidraget var relatert til selve måleoppsettet og ikke elektroderelatert. Figur 3.6 viser Nyquistplot for målinger ved en og to atmosfærer a) og for to forskjellige anoder b). En referanseelektrode på luftsiden av en brenselcelle blir ofte sett på som et konstant partialtrykk grunnet høy oksygentilførsel og forholdsvis lav oksygenutnyttelse.





Figur 3.6 Rekonstruerte Nyquistplott fra Primdahls PhD-oppgave[26], Imaginær impedans mot reell impedans. Venstre: Sirkler viser målinger hvor referanseelektrode og arbeidselektrode er målt i forskjellig atmosfære. Trekanter viser målinger hvor referanse og arbeidselektrode er i samme atmosfære. Høyre: To atmosfærer, to forskjellige anoder. Målingene for Ni/YSZ er forskjøvet mot høyere  $Z'$  slik at den lavfrekvente halvsirkelen kan sammenlignes.

Fra Figur 3.6 a) viser målinger på identiske anoder i en og to atmosfærer. En betydelig halvsirkel ved lave frekvenser ( $f_{\text{summit}} = 1 \text{ Hz}$ ) kan ses for to atmosfærer, men er fraværende ved en atmosfære. Fra b) kan man se at de to forskjellige anodene har det samme bidraget fra måleoppsettet ved lave frekvenser (begge  $f_{\text{summit}} = 1 \text{ Hz}$ ). Primdahl og Mogensen kalte denne parasittiske impedansen som var tilknyttet gasstransport og reaktorgeometri for *gassomsetningsimpedans* (GCI). Gassreaktorens natur ble tolket som en kontinuerlig-rørt-tank-reaktor (CSTR) [27] og som pluggstrømnings-reaktor (*Plug flow*) [28] for å kunne beregne bidraget fra gassomsetningsimpedansen ved ulike gassammensetning, brenselutnyttelser og strømtrekk. Ligningen under viser arealspesifikk motstand korrigert for denne gassomsetningsimpedansen for *plug-flow*-reaktoren.

$$ASR_{kor} = \left\{ \frac{i}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \frac{1}{\left( E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{X_{iH_2O} + X_{iH_2} - X_{H_2}(j)}{X_{H_2}(j) \sqrt{X_{iO_2} - \frac{N_f}{2N_a} (X_{iH_2} - X_{H_2}(j))} \sqrt{P_a / atm}} \right)} \right)} - U \right\}^{-1}$$

$$\text{hvor } X_{H_2}(j) = X_{iH_2} + \frac{j+1/2}{N} (X_{oH_2} - X_{iH_2}). \quad (3.3)$$

Både Mogensen, Primdahl og Bessler [25] ser på *plug-flow*-reaktoren som en bedre representasjon av den aktuelle gassreaktoren enn *CSTR*. I et omfattende og nylig utgitt paper av Wolfgang Bessler [29] ble problematikken rundt denne parasittiske impedansen simulert for en rekke forskjellige måleparametere og eksemplifisert for en brenselcelles anode ved en *stagnasjonspunkt strømnings-geometri*. (Simuleringen bygget på Navier-Stokes ligninger [30] for tidsutvikling av diffusjon og konveksjon i gassfase vinkelrett mot en plan flate og elektrodekinetikk etter Butler-Volmer-teori.) Gassdiffusjon bygget på Fick-type diffusjon for to gasspecier med tillegg for produserte gasspecier ( $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ ) ved anoden (se Stefan-diffusjon 2.1.4).

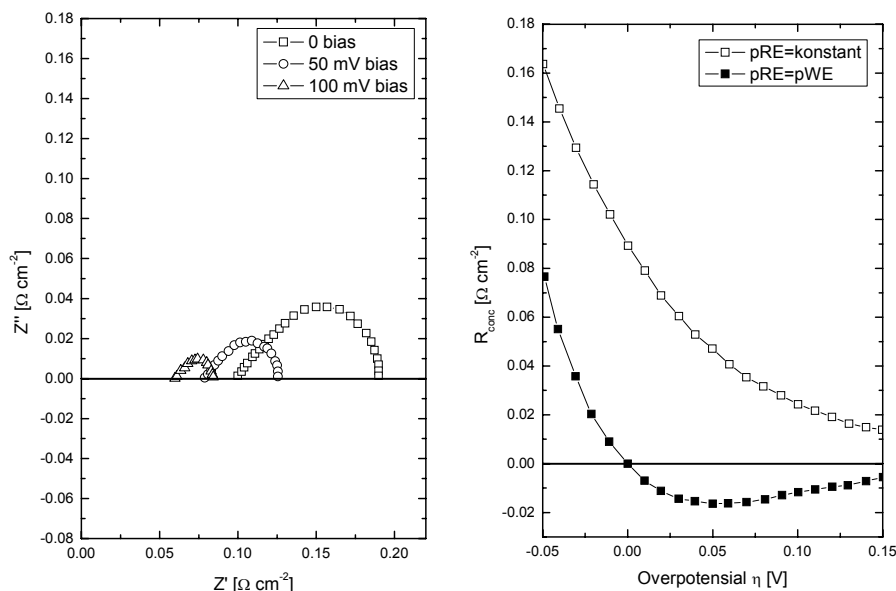
Simuleringen representerer dermed en situasjon hvor *endelig tilførsel* og *endelig transporthastighet* finner sted, noe som i følge Bessler er en bedre tilnærming til den aktuelle situasjonen enn Primdahl og Mogensens arbeid [26-28]. Simuleringen av Nyquist-plott for en og to atmosfærer viste det samme tilfellet av en ekstra halvsirkel ved lave frekvenser som Primdahl observerte under sine studier ved to atmosfærer og det ble derfor konkludert med at overpotensialmålinger ved to atmosfære inneholdt et parasittisk bidrag til elektrodepolarisasjonen.

$$\eta_{eksp} = \eta_{anode} + \eta_{conc} \quad \text{asymmetrisk atmosfære} \quad (3.4)$$

$$\eta_{eksp} = \eta_{anode} \quad \text{symmetrisk atmosfære} \quad (3.5)$$

Simulert impedansspektroskopi viser hvordan et tilleggsbidrag,  $\eta_{conc}$ , kommer som en følge av forskjellen i gassammensetning for referanselektroden og arbeidselektroden.

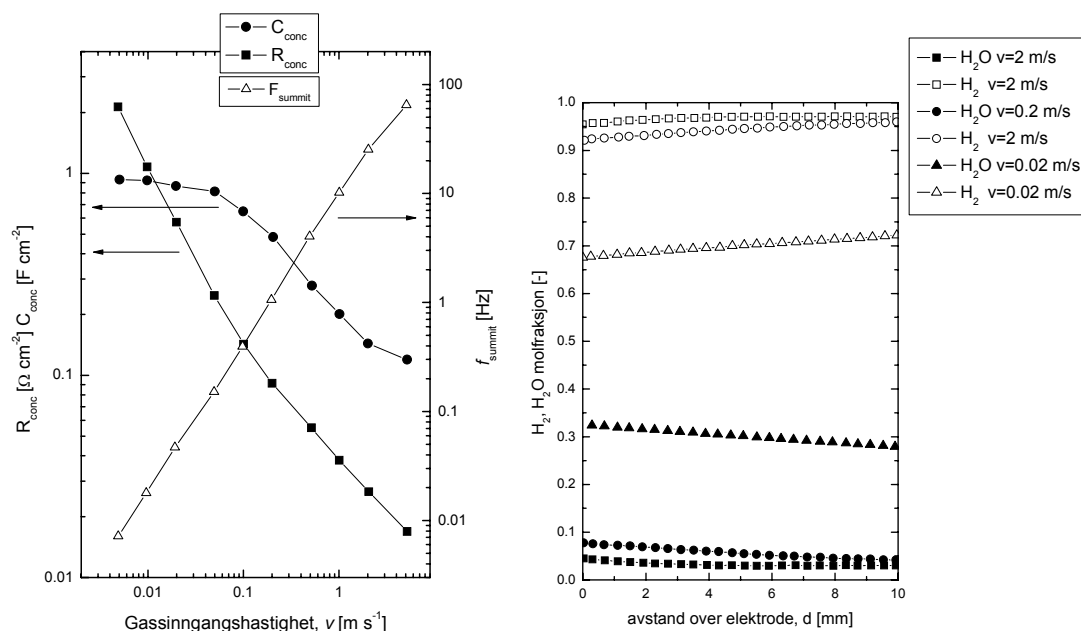
Bidraget viser en form lik et endelig-lengde Warburg-element (se 2.4.3). Simuleringen bygger kun på ladningsoverføring, ved Butler-Volmer-ligningen (se lign 2.37), og gasstransport.



Figur 3.7 Venstre: Simulert Nyquist-plott som viser impedansen fra gasskonsentrasjonsbegrensinger og ladningsoverføring. Høyre: Gasskonsentrasjonsmotstand som funksjon av overpotensial, for symmetrisk atmosfæremåling (lukkede symboler) og for målinger ved to ulike atmosfærer (åpne symboler). Ladningsoverføring er representert ved en forflyttelse langs reell impedans, uten kapasitivt bidrag da den kun representeres ved Butler-Volmer-ligningen, som ikke inneholder noen kapasitive ledd.

Figur 3.7 over viser simulert overpotensial fra ladningsoverføring og transportbegrensninger. Det kan ses at  $R_{\text{conc}}$  er synkende ved økende overpotensial. Simulering ved varierende inngangshastighet på gassen ble gjennomført og en økende  $R_{\text{conc}}$  ble funnet når inngangshastigheten på gassen gikk ned. Det viste seg også at mens impedansen fra transportbegrensningen førte til en Warburg-form ved høye inngangshastigheter ( $2 \text{ m s}^{-1}$ ), viste den en mer halvsirkelform (parallell-RQ) ved lave gassinngangshastigheter ( $0,02 \text{ m s}^{-1}$ ). Figur 3.8 viser hvordan det kapasitive bidraget til  $R_{\text{conc}}$  og  $f_{\text{summit}}$  varierer med gassens inngangshastighet. Ved lave inngangshastigheter kan  $R_{\text{conc}}$  være i størrelsesorden  $1\text{-}2 \Omega$ , noe som vil dominere en høytytelse brenselcelle. Figur 3.8 viser også anodekammerets gassammensetning ved avstander fra elektrodens overflate til 1 cm inn i kammeret. Det kan ses at det *ikke* er en lineær sammenheng med avstanden til elektrodeoverflaten. Dette skyldes at det

forekommer konveksjon i tillegg til den ellers lineære diffusjonen. Ved de laveste inngangshastighetene på gassen er det en betydelig brenselutnyttelse som fører til et forholdsvis høyt vandamppartialtrykk i anodekammeret.



Figur 3.8 Venstre: Gasskonsentrasjonsmotstand,  $R_{conc}$ , gasskonsentrasjonskapasitans,  $C_{conc}$  og toppfrekvens,  $f_{summit}$ , som funksjon av gassens inngangshastighet. Høyre: Anodekammerets gassammensetning som funksjon av avstand over elektroden, for tre inngangshastigheter, 2  $\text{m s}^{-1}$ , 0,2  $\text{m s}^{-1}$  og 0,02  $\text{m s}^{-1}$ .

En simulering representert ved Tafel-plott viser et betydelig avvik fra ideell ikke-transportbegrenset oppførsel. Et avvik som øker med synkende gassinngangshastighet (Eks: ved  $\eta = 0,09 \Omega$  og  $v_{inn} = 0,2 \text{ m s}^{-1}$ ,  $i = 0,7 \text{ A cm}^{-2}$  ideelt i  $= 1 \text{ A cm}^{-2}$ ). Dette fører til at utvekslingsstrømtetthet,  $i_0$ , og ladningsoverføringskoeffisient,  $\alpha$ , kun kan bestemmes korrekt ved lave gasstrømninger. Ved høyere gasstrømninger forklarte Bessler dette avviket med at ikke alle reaktantene er tilgjengelige for reaksjonen, da gassmiksing ikke finner sted i hele gasskammeret. Simulering av gasstransportbegrensningene viste seg også å resultere i usymmetrisk oppførsel ved anodisk og katodisk strøm i Tafel-plottet.

Ytterligere simuleringer ble gjort for varierende avstand,  $d$  (se Figur 3.8), mellom elektrode og gassens innløp, og viste en økende  $R_{conc}$  for økende avstand. Ved de aller minste avstandene ( $d = 5 \text{ mm}$ ) viste bidraget en mer halvsirkelformet (RQ-parallell) oppførsel enn den observerte Warburg-type oppførselen vist ved større

avstander. Ved endringer på AC-signalets amplitude ble det ikke funnet nevneverdige avvik opp til 10 mV, mens det viste en mer kompleks og ikke-lineær oppførsel for både  $R_{conc}$  og  $R_{ct}$  ved større amplituder (50-100 mV). Ved endring i gassammensetningen fra 99 % hydrogen til 99 % vanndamp, viste  $R_{conc}$  et minimum ved 50 % hydrogen (vanndamp) og en symmetrisk økning mot begge ytterlighetene. Temperaturavhengigheter for tilfellet av konstant strømningshastighet og konstant massestrømning ble simulert, og ble funnet tilnærmet uavhengig av temperatur.

Bessler konkluderte med at beregningene av gassfasens impedans ved åpen cellespenning kunne nå verdier i størrelsesorden 1-2  $\Omega$ , noe som er et betydelig og kanskje dominerende bidrag ved karakterisering av høytytelse brenselceller.

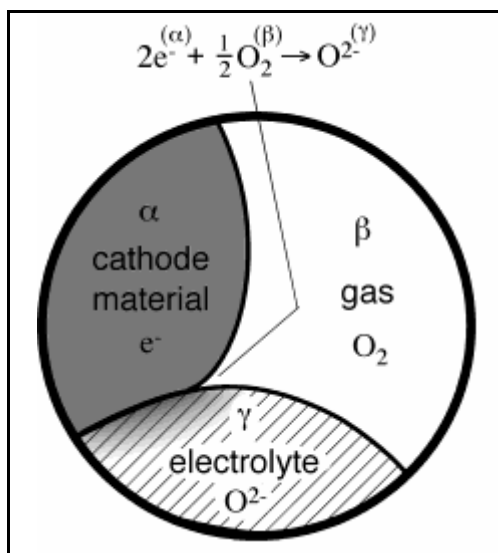
Sammenligning mellom simuleringsarbeidet av Bessler og de eksperimentelle målingene til Primdahl og Mogensen viser godt samsvar. De mindre avvikene knyttes til forskjeller i gassreaktorgeometri sammenlignet med modellen. Bessler foreslår også en presisering av uttrykket for overpotensialet fra gassfasen, hvor *gassomsetningsimpedans* (introdusert av Primdahl og Mogensen) benyttes ved endelig gasstilførsel *uten* transportbegrensninger (*plug-flow*), mens uttrykket *gasskonsentrasjonsimpedans* benyttes ved endelig gasstilførsel *med* transportbegrensninger (*stagnation point-flow*), som er tilfellet i dette simuleringsarbeidet (og kanskje den mest realistiske modellen).

### 3.3 Elektrodekinetikk

Elektrokjemiske reaksjoner ved begge brenselcellens elektroder, med oksidasjon av hydrogen på anodesiden og reduksjon av oksygen på katodesiden, beskrives ved elektrodekinetikk. Detaljerte karakteriseringer av brenselceller, har vist at reduksjon av oksygen ved katoden ofte fører til større overpotensial en oksidasjon av hydrogen på anoden ved Ni-YSZ anoder og LSM-katoder [31]. Det har derfor blitt lagt stor vekt på karakterisering av katoden og dens kinetikk i litteraturen. Kinetikkstudiene her vil ha hovedtyngde på katodisk elektrodekinetikk.

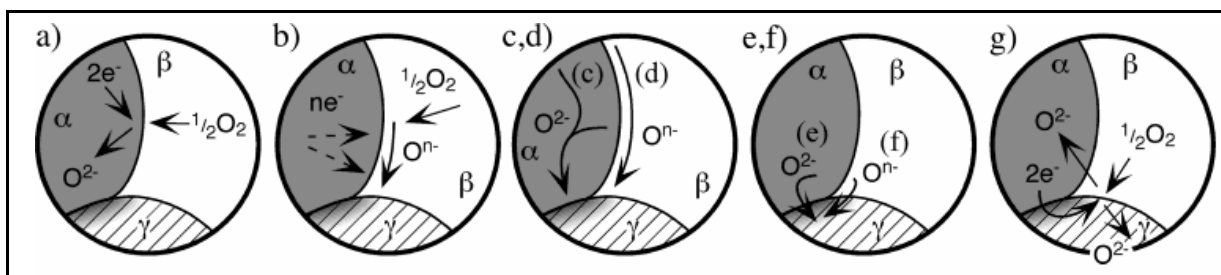
Stuart B. Adler [31] publiserte i 2004 en omfattende evaluering av faktorer som begrenser oksygenreduksjon i fastoksid brenselceller. Arbeidet av Adler var også en gjennomgang av hvordan elektrodekarakteriseringen har blitt og blir gjennomført. I

følge Adler har tradisjonelt trefasegrensen (TPB) vært sett på som det stedet på katoden hvor reduksjonen fant sted. Trefasegrensen er kjent helt tilbake til 1920-tallet og ble definert som kanten på grenseflaten mellom den elektroniske ( $\alpha$ -fasen) og den ioniske lederen ( $\gamma$ -fasen) som er i kontakt med gassen ( $\beta$ -fasen). Figur 3.9 viser trefasegrenseflaten hvor oksygenreduksjonen kan finne sted.



Figur 3.9 Trefasegrenseflaten, hvor katode, elektrolytt og gass møtes.  
Hentet fra [31].

Ved en ren elektronledende katode og en ren ioneledende elektrolytt vil elektroner/hull og ioner kun kunne møtes ved trefasegrenseflaten. Lengden på denne trefasegrenseflaten har ofte vært sett på som proporsjonal med elektrodens ytelse. Det er i senere tid blitt introdusert katoder med egenskaper utover den kun elektroniske ledningsevnen. Introduksjonen av én-fase blandede ledere, som LSCF [32], og to-fase kompositter av LSM og YSZ, har før til betydelig reduksjon i katodisk overpotensial og bedre ytelse. Sammen med mer kompliserte materialer har det kommet mer komplekse karakteriseringsutfordringer. Introduksjonen av elektronisk og ionisk ledningsevne i katoden og porøs struktur gir langt større reaksjonsområde og flere mulige *veier* for speciene til reduksjonsområdet. Figur 3.10 illustrerer flere mulige veier og reaksjonsområder for både rene elektroniske ledere og blandede ledere.



Figur 3.10 a) Introduksjon av oksygen og reduksjon i  $\alpha$ -fasen (blandet leder). b) Adsorpsjon og/eller delvis reduksjon på  $\alpha$ -fasens overflate. c) bulkdiffusjon d) overflatediffusjon av oksygenioner ( $O^{2-}$  eller  $O^{n-}$ ). Ladningsoverføring mellom  $\alpha$  og  $\beta$ -fasen for e)  $O^{2-}$  fra bulk elektrode eller f)  $O^{n-}$  og elektroner. g) Aktiv elektrolytt i reduksjonsprosessen.

Fra scenarioene illustrert i Figur 3.10, har det oppstått diskusjon i litteratur om størrelsen på det aktive reaksjonsarealet går utover den tradisjonelle trefasegrenseflaten, og den mye omtalte lengden på trefasegrenseflatens proporsjonalitet til elektrodeytelsen. For katoder som LSCF med bulk ledningsevne er det av særlig interesse å belyse om introduksjonen av en mulig bulk transportvei (se Figur 3.10 c) i tillegg til overflateveien er fordelaktig for oksygenreduksjon og total ytelse. En slik transport av oksygen vil være en annen prosess en den tradisjonelle ladningsoverføringsprosessen og annen oppførsel ved elektrisk karakterisering kan derfor forventes.

Med tiden, som ny teknologi og nye måleteknikker har blitt akseptert, har det dannet seg to hovedgrupperinger innenfor karakterisering av elektrokjemiske prosesser. Det være seg den tradisjonelle karakteriseringen ved Tafel-kinetikk basert på likestrømsmålinger og den nyere "skolen" som bygger elektrokjemisk impedansspektroskopi. Ved Tafel-kinetikk karakteriseres elektrodekinetikken i hovedsak ved parameterne utvekslingsstrømtetthet,  $i_0$ , ladningsoverføringskoeffisient,  $\alpha$ , og begrensende strømtetthet,  $i_b$ , mens impedansspektroskopi separerer og identifiserer de ulike prosessene ved deres tidsrespons, impedans og kapasitans. Temperatur og  $pO_2$ -avhengighet er avgjørende for alle parameterne uavhengig av karakteriseringsmetode for den fysiske tolkningen.

I 1991 ga van Hassel og Boukamp [33] ut et teoretisk arbeid basert på oksygenreduksjon på grenseflaten mellom gull og yttriumstabilisert zirkonia. Dette arbeidet var ikke begrenset av antagelsen om *ett ledd og ett elektron*, men tok høyde for flere steg og flere elektroner i Butler-Volmer-ligningen. Dette fører til at

symmetrifaktoren,  $\beta$ , og ladningsoverføringskoeffisienten,  $\alpha$ , ikke lenger er identiske. Sammenhengen mellom de to parameterne ble uttrykt ved

$$\begin{aligned}\alpha_a &= \frac{\gamma_a}{\nu} + r(1 - \beta) \\ \alpha_c &= \frac{\gamma_b}{\nu} + r\beta \\ \alpha_a + \alpha_c &= \frac{n}{\nu}\end{aligned}\tag{3.6}$$

hvor  $\alpha_a$  og  $\alpha_c$  er anodisk og katodisk ladningsoverføringskoeffisient,  $r$  er antall elektroner overført i det hastighetsbegrensende leddet,  $\gamma_b$  og  $\gamma_a$  er henholdsvis antall elektroner overført før og etter hastighetsbegrensende ledd,  $\nu$  er antall ganger hastighetsbegrensende ledd må gjentas for å overføre alle elektronene,  $n$  er totalt antall elektroner ( $n = 4$  for  $O_2$  og  $n = 2$  for  $O$ ) og  $\beta$  er symmetrifaktoren til energibarrieren. Dette medfører at  $\alpha$  kan ta verdier utover det intervallet som er tilfellet ved ett-ledd-ett-elektron-prosess, altså også  $> 1$ .

van Hassel et al. viser også hvordan utvekslingsstrømtettheten,  $i_0$ , og ladningsoverføringskoeffisientene er proporsjonal med  $pO_2$ .

$$i_0 \propto (pO_2)^m\tag{3.7}$$

$$m = \frac{\alpha_a}{2(\alpha_a + \alpha_c)} \quad (\text{atomært oksygen})\tag{3.8}$$

$$m = \frac{\alpha_a}{(\alpha_a + \alpha_c)} \quad (\text{molekylært oksygen})\tag{3.9}$$

van Hassel et al. hevdet ut ifra sine beregninger at utvekslingsstrømtettheten,  $i_0$ , ville ha en  $pO_2$ -avhengighet lik  $1/4$  (atomær og molekylær) for ren ladningsoverføring, mens ved konkurranse mellom ladningsoverføring og massetransport ville den ha en  $pO_2$ -avhengighet lik  $3/8$  (atomær) og  $5/8$  (molekylær). Fra deres simulering av impedansspektroskopi ville det være vanskelig å kunne skille mellom tilfellet av ren ladningsoverføring og en konkurranse mellom ladningsoverføring og massetransport. van Hassel et al. konkluderte med at hvis ladningsoverføring var det hastighetsbegrensende leddet ville man observere en Butler-Volmer-type oppførsel i en strøm-spenningskarakteristikk. Dette er i senere tid blitt presisert av Adler [31],



der han bekrefter at ladningsoverføring gir Butler-Volmer-type oppførsel, men at Butler-Volmer-type oppførsel *ikke* er et bevis på ren ladningsoverføring, da andre elektrokjemiske prosesser også kan resultere i Butler-Volmer-type oppførsel.

Det teoretiske verket av van Hassel et al. [33] ble testet eksperimentelt ved strømspenningskarakteristikk og impedansspektroskopi i et arbeid publisert samme år gjort av de samme forfatterne [34]. En symmetrisk energibarriere ble antatt ( $\beta = 0,5$ ). Det ble her funnet en  $pO_2$ -avhengighet for utvekslingsstrømtettheten lik 0,6, noe som bekreftet en  $5/8$ -avhengighet. Dette indikerte at det hastighetsbegrensende leddet var en konkurranse mellom ladningsoverføring og massetransport for molekylært oksygen. Parameterne fra impedansspektroskopi bekreftet noe av de samme trendene som nevnt over. Verdiene for ladningsoverføringskoeffisientene lot seg bare delvis verifiseres, da det var et stort avvik i det anodiske bidraget ( $\alpha_{a,sim} = 1,5$   $\alpha_{a,exp} = 1,7-2,8$ ). Aktiveringsenergi for ladningsoverføringen ble rapportert til ca  $89 \text{ kJ mol}^{-1}$ . De elektriske elementene, i den ekvivalente kretsen som ble benyttet ved impedansspektroskopi, som ikke var direkte relatert til ladningsoverføring ble det funnet  $pO_2$ -avhengighet på ca 0,67 og en aktiveringsenergi på ca  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Riess et al.[35] karakteriserte i 1997 anodebårede brenselceller med flere typer katoder. Resultatene fra  $La_{0,84}Sr_{0,16}CoO_3$  vil her bli vektlagt. Brenselcellene hadde en blandet ledende elektrolytt basert på ceria. Elektrolyttens elektroniske ledningsevne og medførende komplikasjoner av karakteriseringen vil ikke bli nevnt. Et teoretisk formelverk ble publisert av Riess et al. [36] i forkant av det eksperimentelle arbeidet, hvor de utledet et uttrykk fra Butler-Volmer-kinetikk som tar høyde for både ladningsoverføring og diffusjon ved både anode og katode, uttrykt ved et samlet overpotensial (lign 3.10). Parameterne  $C_2$ ,  $i_{0C}$  og  $\alpha_C$  er henholdsvis en katodisk diffusjonsparameter (invers proporsjonal med diffusjonshastigheten), begrensende strømtetthet ved katoden og ladningsoverføringskoeffisienten ved katoden.  $A_1$ , og  $A_2$  er diffusjonsparametere, i analogi med  $C_2$ , for henholdsvis monoatomisk hydrogen og molekylære vanndamp.  $\alpha_A$  og  $i_{0A}$  er ladningsoverføring og begrensende strømtetthet ved anoden.  $K_1$  er likevektskonstanten for dannelsen av vann fra hydrogen og oksygen.

$$U = \frac{kT}{4e} \left[ \ln \left( \left( \sqrt{pO_2^{katode}} - C_2 i \right)^2 \right) - 2 \ln \left( K_1(T) / \left( \sqrt{pH_2^{anode}} - A_2 i \right)^2 \right) - 2 \ln \left( pH_2 O^{anode} + A_1 i \right) \right] - \frac{kT}{2e\alpha_c} \arcsin h \left( \frac{i}{2i_{0c}} \right) - \frac{kT}{2e\alpha_a} \arcsin h \left( \frac{i}{2i_{0a}} \right) \quad (3.10)$$

Ligning 3.10 ble ikke benyttet til kurvetilpassing for arbeidet gjort av Riess i [35], grunnet prøvegeometri og at det relativt høye antallet variable parametere ble ansett til å føre til økt usikkerhet. Prøvegeometri og måleoppsett benyttet av Riess et al. for katodekarakterisering [35] tillot målinger av spenningsfallet over katoden alene, og ligning 3.10 kunne dermed forenkles til å bare inneholde parametere for katoden.

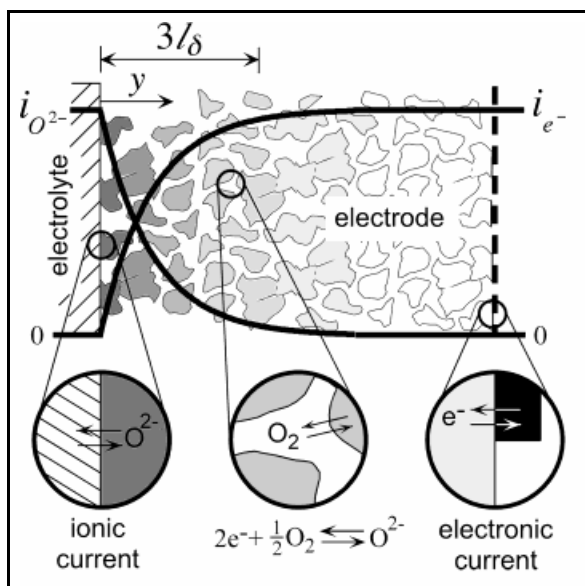
$$\eta_c = \frac{kT}{4e} \left[ \ln \left[ pO_2^{katode} \right] - n \ln \left( \left( pO_2^{katode} \right)^{1/n} - C_n \cdot i \right) \right] + \frac{kT}{2e\alpha_c} \arcsin h \left( \frac{i}{2i_o} \right) \quad (3.11)$$

hvor  $n = 2$  for atomær oksygen og  $n = 1$  for molekylær oksygen diffusjon og de andre. Overpotensial-strømkarakteristikk ble gjort for flere oksygenpartialtrykk for å kartlegge hastighetsbegrensende ledd for brenselceller med LSC-katode. Ligning 3.11 og Butler-Volmer-ligningen (uten diffusjon) ble tilpasset eksperimentelle data ved 700 °C for ulike oksygenpartialtrykk. For  $pO_2 > 0,21$  atm ble det oppnådd gode tilpasninger ved ren Butler-Volmer-ligning for hele strømtetthetsområdet fra åpen celledspenning til kortslutningsstrømtetthet for temperaturene 600, 700 og 800 °C. En aktiveringsenergi assosiert med ladningsoverføring ble funnet til å være lik 0,62 eV.  $\alpha_c$  ble funnet til å være avhengig av temperatur og varierte i området fra  $\alpha = 0,26$  ved 600 °C til  $\alpha = 0,65$  ved 800 °C. Den store variasjonen i  $\alpha_c$  med temperatur ble forklart i følge Riess et al. som en endring i reaksjonsmekanisme, uten at det ble spesifisert nærmere.  $\alpha_c$  ble også funnet til å variere med  $pO_2$ , særlig ved 800 °C. Denne avhengigheten ble forklart ved endring av oksygenstøkiometrien, som i sin tur endrer energibarrieren for oksygenreduksjon. En endring av oksygenstøkiometrien for LSC ble også observert av Tai et al. [12]. For  $pO_2 < 0,20$  atm ble en begrensende strømtetthet observert og gode tilpasninger til ligning 3.11 ble oppnådd. Riess et al. konkluderte med at utvekslingsstrømtettheten ble funnet til å ha en  $pO_2$ -avhengighet tilnærmet lik 1/4. Som nevnt over indikerer dette i følge Riess et al. en ladningsoverføring av separert atomær oksygen. Dette er i følge Adler en noe rask slutning da en Butler-Volmer-oppførsel ikke ekskluderer andre konkurrerende

prosesser. Den begrensende strømtettheten som funksjon av  $pO_2$  ble funnet til å ha et stigningstall lik  $1/2$  ved  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , som indikerer en diffusjonsprosess av atomær oksygen som hastighetsbegrensende ledd ved lave  $pO_2$  ( $pO_2 < 0,21\text{ atm}$ ). Riess et al.[36] rapporterer også begrensende strømtetthet med  $pH_2$ -avhengighet lik  $1/2$  ved atomære og lik 1 ved molekylære diffusjonsbegrensninger ved anoden.

Det kan observeres en uoverenskomst mellom Riess et al. [35] og van Hassel et al. [33] i antagelsen om overflatens dekningsfraksjon av adsorbert oksygen,  $\theta$ . Riess et al. antar  $\theta \sim 1$  ved høye  $pO_2$  og  $(1 - \theta) \sim 1$  ved lave  $pO_2$ . Dette er i uoverensstemmelse med modellen til van Hassel et al. som antar  $\theta \ll 1$  ved  $pO_2 \approx 1\text{ atm}$ . van Hassel bemerket også dette i sin evaluering av modellen, og påpekte at dette kunne være en årsak til modellens avvik spesielt ved lave  $pO_2$ . At dette kan gi en innvirkning på  $pO_2$ -avhengighetene er innlysende, men omfanget av innvirkningen er ukjent. Da Riess et al. kun rapporterer ladningsoverføringskoeffisientverdier mellom 0 og 1, mens van Hassel et al. rapporterer verdier for samme koeffisient på opp til 4, samt at Riess et al. omtaler ladningsoverføringskoeffisienten som en symmetriparameter, kan det tyde på at Riess et al. i sin karakterisering antar en ett-ledds-prosess i motsetning til van Hassel et al. som tar høyde for flere ledd og elektroner. Riess et al. forklarer ladningsoverføringskoeffisientparameteren som posisjonen på det maksimumet til det elektrokjemiske potensialet i det elektrokjemiske dobbeltlaget relativt til elektrodeoverflaten. Denne ”definisjonen” av  $\alpha$  og antagelsen om ett-ledd-ett-elektron-prosess virker noe i strid med van Hassel et al. da begge er enige om at det mest trolig snakk om multileddprosesser. Disse uoverensstemmelsene kan føre til utfordringer ved sammenligning av karakteriseringsparametere.

Adler et al. [37] lanserte i 1996 en modell (ALS-modellen) for kinetikkarakterisering av porøse elektroder med både elektronisk og ionisk ledningsevne. Denne modellen er senere omtalt av blant annet Steele [38] som et viktig bidrag til litteraturen for karakterisering av katoder brukt i høytytelse brenselceller. Denne modellen inneholder parametere knyttet til elektrodens mikrostruktur som tortuositet (lengde på gassvei i forhold til elektrodetykkelse), porøsitet og indre overflateareal, i tillegg til diffusjons og likevektsparametere. Figur 3.11 viser ALS-modellen



Figur 3.11 Illustrasjon av ALS-modellen. Forstørrede illustrasjoner av modellens kjernepunkter som ionisk og elektronisk ledningsevne i tillegg til ladningsoverføring i porøse elektroder.  $i_{O_2^-}$  og  $i_{e^-}$  står for henholdsvis ionisk og elektronisk strømtetthet i den porøse blandede lederen.

ALS-modellen inneholder også parametere for tolkning av elektrokinetikk ved impedansspektroskopi gjennom motstand og kapasitans. Det ble presisert av Adler at kapasitansen til elektrodeprosessene var en viktig parameter for å kunne bestemme i hvilken grad grenseflaten, overflaten og/eller bulk er utslagsgivende i de hastighetsbegrensende prosessene. Chen et al. [39] observerte i 1993 ved et studie av LSCF på SDC ved 700 °C impedansmålinger som var dominert av en enkel Gerisher-type impedans. En Gerisher-type impedans ble tolket som en dominerende bulk transportvei i LSCF-katoden. Dette ble senere bekreftet av Adler og medarbeidere, med et forbehold om at en mulig overflatevei ikke kunne helt utelukkes. Chen og Adler var imidlertid enige om at impedansen var dominert av kjemisk separasjon og transportledd og at ladningsoverføring ved grenseflaten(e) ikke var hastighetsbegrensende. Kapasitansen på  $\sim 1 \text{ F cm}^{-2}$  assosiert med den lavfrekvente impedansen funnet for LSCF både ved YSZ og Sr-dopet ceria indikerer også en prosess hvor absorpsjon og bulktransport i elektroden er hastighetsbegrensende.

Robertsen og Michaels [40] foreslo i deres simuleringsarbeid av oksygenreduksjon på Pt, at prosessen kunne være begrenset av både adsorpsjon og diffusjon samtidig, i motsetning til kun en av de to som hastighetsbegrensende ledd. De fant ut ved simulering at det ikke var mulig for det adsorberte oksygenet på Pt-overflaten å være i likevekt med gassfasen og samtidig i likevekt med det pålagte potesialet ved

trefasegrenseflaten. Robertsens og Michaels foreslo i stede at overflaten ikke var i likevekt med gassfasen, men var begrenset/kontrollert av en endelig adsorpsjon og diffusjon samtidig. For korte tidsperioder ble dette modellert til å gi en Gerisher-element i et Nyquist-plott. En slik *ko-begrenset* prosess innebærer at både likevektskonstanten for adsorpsjon og diffusjonskoeffisienten er viktige parametere for å bestemme den totale hastigheten. Uavhengig om deres verdier avviker i størrelse, vil kun størrelsen på det aktive området variere, ikke viktigheten av adsorpsjon kontra diffusjon. Robertsens og Michaels modell stemmer i følge Adler overens med observerte eksperimentelle data, og både kinetikk og diffusjonsparametere kan bestemmes. En slik modell kaster lys over hvorfor det er så utfordrende å bestemme et hastighetsbegrensende ledd, da det i noen tilfeller kanskje ikke er kun *et* ledd som er begrensende men en kombinasjon av *to* ledd på samme tid.

### 3.4 Elektrodeaktivering

Koch et al. [41] observerte en økning av celledspenning med hensyn på tid ved konstant strømtrekk, under testing av anodebårede brenselceller med LSM katode. Dette er også observert ved en rekke andre uavhengige eksperimenter [41-43]. En rekke testceller av samme type og produksjonsserie ble testet ved konstant strømtrekk over en periode på ca 500 timer. Strømspanningskarakteristikk og impedansspektroskopi ble gjort før, etter og under strømtrekket. En reduksjon i arealspesifikk motstand ble funnet på opp til  $0,17 \Omega \text{ cm}^2$  (reduksjon på over 20 % fra ASR før strømtrekk) i løpet av de første 48 timene. Denne reduksjonen tilsvarer en økning i spenning ved  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  fra 0,548 V til 0,633 V ( $\Delta U = 85 \text{ mV}$ ). Konstant strømtrekk av forskjellig størrelse ble gjort på testcellene. Korreksjon for brenselutnyttelse [28] ble gjort før sammenligning av de forskjellige strømtrekkene. Det kunne ikke ut ifra disse målingene konkluderes med noen generell trend mellom styrke på strømtrekk og økning i celledspenning/forbedring i ytelse. Økningen i spenning ved et konstant strømtrekk ble funnet ved impedansspektroskopi til være elektroderelatert, og dermed kalt en *elektrodeaktivering*. Etter konstant strømtrekk over en lang periode (ca 380 timer) ble cellen holdt ved åpen celledspenning (ingen bias). Impedansspektroskopi fastslo da en arealspesifikk motstand tilnærmet lik den før strømtrekk. Dette ble sett på som en *passivering* av elektrodene. Ytterligere strømtrekk viste en reversibel prosess mellom aktivering og passivering (ned til de

reduerte verdiene av arealspesifikke motstand). Ved strøm-spenningsskarakteristikk (varighet opp mot 1 time opp og ned) ble det observert hysteres mellom målingene opp og ned i strømtetthet for alle testcellene. Koch et al. forklarte denne hysteresen ved en mulig aktivering/passiveringseffekt.

Koch et al. varierte både anodegass og katodegass for å, om mulig, se hvilke frekvensområder som viste avhengighet av gassendringene, og dermed kunne knytte frekvensområde til de ulike elektrodene. Frekvensområdet mellom 1 og 200 Hz ble funnet til å variere med katodegassammensetningen, mens frekvenser lavere enn 10 Hz ble funnet til å være avhengig av anodegassen. Impedansspektroskopi før og etter strømtrekk viste betydelige endringer i frekvensområdet hvor katodegassen også viste avhengighet. Det ble dermed indikert at elektrodeaktivering fant sted i hovedsak på brenselcellens katode. Dette ble bekreftet i et arbeid på samme type brenselcelle i en ytelseevaluering av Leng et al. [44], hvor elektrodemotstanden ble redusert fra  $1,80 \Omega \text{ cm}^2$  til  $0,90 \Omega \text{ cm}^2$  etter et konstant strømtrekk på  $0,2 \text{ A cm}^{-2}$  i 4 timer. Leng et al. viste til at polarisering ved  $\text{H}_2$  oksidering ved Ni/YSZ-anoder var langt mindre enn for redusering av  $\text{O}_2$  ved LSM/YSZ-katoder. Forfatteren hevdet også at det ikke var rapportert om noen observasjoner av anodeaktivering i litteraturen. Aktivering av katoden ble forklart i hovedsak ved en forbedring av katodens mikrostruktur. Dette være seg reduksjon av passive faser som  $\text{SrO/SrO}_2$  på overflaten og/eller reduksjon av LSM som fører til høyere konsentrasjon av oksygenvakanser. Ohmsk oppvarming ble av Koch et al. [41] foreslått som en mulig forklaring til den økte ytelsen, men kunne ikke forsvare hele den økte ytelsen da dette forutsatte en temperaturøkning på over  $30^\circ\text{C}$ . Økning av cellens gjennomsnittstemperatur ble målt til  $8^\circ\text{C}$  totalt og  $5^\circ\text{C}$  i løpet av første 10 min. Denne temperaturendringen var ikke i fase med økningen i ytelse, som fant sted etter betydelig lengre tid enn temperaturøkningen. Temperaturøkningen ble dermed konkludert til å kun ha en medvirkende, og ikke dominerende, effekt til ytelsesøkningen.

Haanappel et al. [42] undersøkte elektrodeaktivering ved brenselceller med LSM og LSCF-katoder. Haanappel et al. undersøkte hvilken effekt oppvarmingssyklus og reduseringstemperatur (for anoden) hadde på den observerte elektrodeaktiveringen. Resultatene ble basert på strøm-spenningsskarakteristikk (strømtetthet ved  $0,7 \text{ V}$  og arealspesifikk motstand). 70 timers konstant strømtrekk etter oppvarming til  $800^\circ\text{C}$  i argon med etterfølgende reduksjon i hydrogen, viste en tydelig reduksjon i arealspesifikk motstand for begge katodene. Arealsspesifikk motstand før og etter

strømtrekk (70 timer) og en reduksjonstemperatur på 900 °C viste ingen tydelige tegn til elektrodeaktivering. Haanappel et al. foreslo i dette tilfellet at elektrodeaktiveringen hadde funnet sted under reduseringen av anoden og at det konstante strømtrekket i etterkant av reduseringen ikke hadde nevneverdig innflytelse. Forfatteren observerte også at elektrodeaktiveringen var langt raskere ved 900 °C enn ved 800 °C. En generell trend i sammenligning av elektrodeaktivering for brenselcellene med LSM-katode og LSFC-katode, viste en betydelig større effekt av elektrodeaktivering for LSM enn for LSCF.

I en avsluttende kommentar oppfordrer Haanappel et al. at oppstartsprosedyrer bør være av en slik art at anodereduksjon og elektrodeaktivering blir gjort før selve brenselcellekarakteriseringen (en brenselcelle i likevekt). Hvis elektrodeaktiveringen ikke er fullført vil dette kunne være et forstyrrende element og kunne føre til upresis karakterisering.

### 3.5 Karakterisering av hele brenselceller

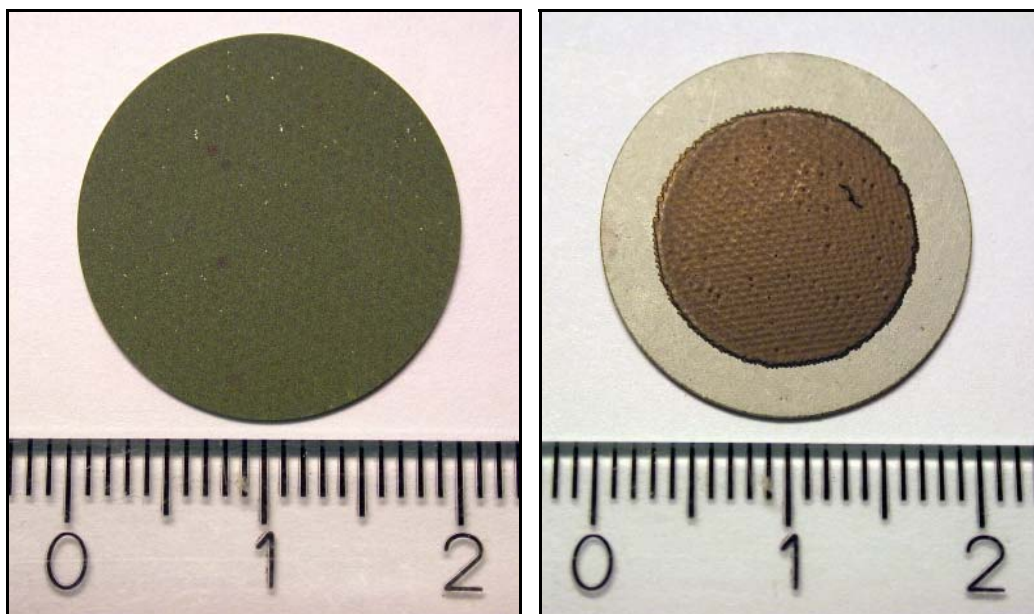
I en nylig utgitt artikkel (2007) fra Risø National Laboratory gir Barfod et al. [45] en detaljert karakterisering av deres selvutviklede anodeberte brenselceller ved impedansspektroskopi. Dette arbeidet er en videreutvikling av et tidligere utgitt arbeid av samme forskningsgruppe [46]. Det er i dette arbeidet lagt særlig vekt på å prøve å tilegne ulike deler av polariseringsimpedansen til anode og katodeprosesser. Den detaljerte informasjonen om de individuelle elektrodene og deres overpotensialer, ble funnet ved test av symmetriske celler, samt ensidig gassendringer på brenselceller. Det ble observert to halvsirkler ved impedansspektroskopi for begge de symmetriske cellene (henholdsvis med Ni/YSZ anode og LSM/YSZ katode). Endring i katodegassen fra ren oksygen til luft viste en særlig endring i den lavfrekvente halvsirkelen i frekvensområdet fra 2500 til 250 Hz (topp i differanseplott ved 1000 Hz). Impedansspektroskopi av anoden viste to halvsirkler med toppfrekvenser på 4000 Hz og 60 Hz. Katodegassendringer for brenselceller ble også gjort og de største endringene ble funnet i tilnærmet samme frekvensområde som ved den symmetriske cellen (2600 til 260 Hz) med en topp i differanseplottet ved ca 1000 Hz. Endringer i anode gassen (fra  $\text{pH}_2$  95 % /  $\text{pH}_2\text{O}$  5 % til  $\text{pH}_2$  75 % /  $\text{pH}_2\text{O}$  25 %) for brenselcellen medførte endringer i frekvensområdet fra 2600 Hz til 1 Hz, med tre distinkte toppe i differanseplottet ved 800 Hz, 17 Hz og 2,5 Hz. Ved å

sammenligne polarisering av brenselcellen ved  $0,75 \text{ A cm}^{-2}$  mot impedansspektroskopi ved åpen cellespenning ble det observert en betydelig endring i samme frekvensområdet som ved katodegassendring (2600 til 260 Hz). Studier av katodeprosesser er også gjort av Murray et al. [47] og Jørgensen et al. [48] på symmetriske celler. Disse konkluderte med en oksygensplitting og adsorpsjon som hastighetsbegrensende ledd ved høye  $p\text{O}_2$  grunnet høy aktiveringsenergi (1,6 eV) og lav  $p\text{O}_2$ -avhengighet. Ved lave  $p\text{O}_2$  ble en tilleggshalvsirkel observert ved lave frekvenser og diffusjon ble foreslått som hastighetsbegrensende ledd. Jørgensen et al. delte opp i 5 ulike prosesser. Disse var ikke i uoverensstemmelse med observasjonene gjort av Murray et al., men mindre tilleggsprosesser, som transport mellom LSM og YSZ og noe gassdiffusjon, ble antydnet å finne sted. Barfod et al. foreslo en ekvivalent krets som inneholdt en seriell motstand, for ohmsk motstand (hovedsak elektrolytt,  $E_a = 0,9 \text{ eV}$ ), og fem seriekoblede motstander hver i parallell med et konstant faseelement. Hvor den første parallellkoblingen ( $f_{\text{summit}} = 18 \text{ kHz}$  ved  $700^\circ\text{C}$ ,  $E_a = 1,00 \text{ eV}$ ) ble tilegnet transport og ladningsoverføring av ioner gjennom grenseflaten mellom LSM og YSZ grunnet den lave  $p\text{O}_2$  og bias-avhengigheten. Den andre parallellkoblingen ( $f_{\text{summit}} = 1 \text{ kHz}$ ,  $E_a = 1,07 \text{ eV}$ ) ble tolket som en anodeprosess som inneholdt ladningsoverføring og transport av ladde ioner til trefasegrenseoverflaten grunnet sin avhengighet til anodegassen. Tredje motstand-konstant faseelementparet ( $f_{\text{summit}} = 100 \text{ Hz}$ ,  $E_a = 1,60 \text{ eV}$ ) ble tilegnet adsorpsjon og reduksjon av atomær oksygen ved trefasegrenseoverflaten på katoden grunnet sin betydelige avhengighet til katodegassen og bias. De to siste parallellkoblingene ( $f_{\text{summit}} = 20 \text{ Hz}$  og  $3 \text{ Hz}$ ) ble tilegnet henholdsvis gassdiffusjon i porene, fra Hendriksens studier på gassdiffusjon i anoder [49] og gasskonsentrasjonsimpedans i anoden og anodesupporten [28]. Disse gassrelaterte bidragene er bekreftet av Besslers modellering av samme system [29] og i overensstemmelse med observasjoner av Momma et al. [50]. Prosessene ovenfor er nevnt i synkende toppfrekvensrekkefølge. Aktiveringsenergier ble funnet for de ulike prosessene og ble funnet til å være i samsvar med litteratur. Aktiveringsenergiene for gassdiffusjon og gasskonsentrasjonsimpedans er minimale. Det skal her sies at det i tilpasningsrutinen av impedansspektrene ble benyttet noen aktiveringsenergier fra litteratur som retningslinjer for parametertilpasningen.



## 4. Eksperimentelt

I oppgaven ble det gjort elektriske målinger og strukturanalyse på to celler. Majoriteten av målingene ble gjort på cellen navngitt InDec4, mens et mindretall målinger ble gjort på cellen InDec8. Begge brenselcellene ble skaffet fra det nederlandske firmaet InDec Pilot Production B.V. (eies nå av tyske H.C.Starck GmbH). Cellene var fra samme produksjonsserie og var dermed tilnærmet identiske. Cellen var en sirkulær testcelle med en diameter på 20 mm. Katoden hadde et redusert areal med en diameter på 16 mm. Anoden var en porøs cermet (to-fase keram-metall) av nikkeloksid og yttriumdopet zirkoniumoksid (NiO-YSZ). Elektrolytten var yttriumdopet zirkoniumoksid (YSZ). Mellom elektrolytten og katoden var det et blokkeringslag. Dette laget besto av yttriumdopet ceriumoksid (YDC). Katoden besto av lantan, strontium, kobolt og jern (LSCF) i tillegg til oksygen. Figur 4.1 er fotografier av brenselcellens to overflater.



*Figur 4.1 Brenselcellen før karakterisering. a) Anodesiden, ikke redusert fra NiO-YSZ til Ni-YSZ. b) Katodesiden. Arealet er tilpasset forseglingslag mot blokkeringslaget.*

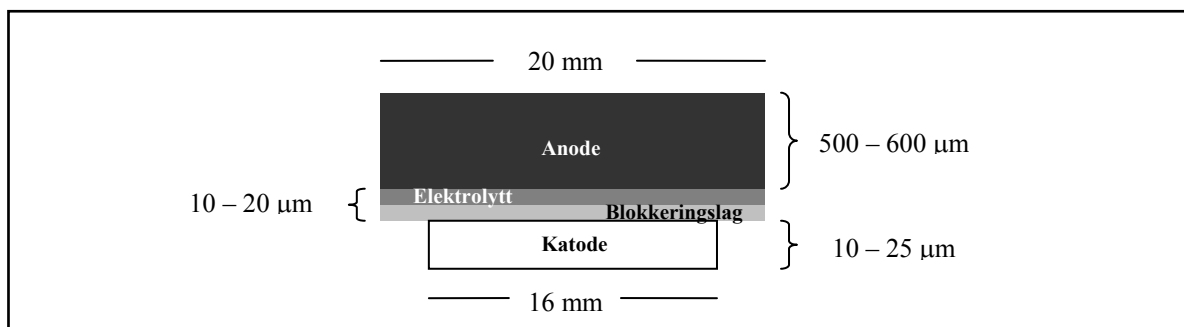
Figur 4.1 viser brenselcellens anode og katode. Fra bildet av katoden, ser man et redusert katodeareal.

Videre i dette kapitlet beskrives prøvepreparering, det eksperimentelle oppsettet, samt de ulike måleinstrumentene.

## 4.1 Prøvepreparering

### 4.1.1 Produksjonsbeskrivelse

Brenselcellen hadde en anodebærende geometri, der anoden var et sintret lag av porøs NiO-YSZ (500 til 600  $\mu\text{m}$  i tykkelse). Anoden ble belagt med en tett elektrolytt (8YSZ) og et tett blokkeringslag (YDC) (begge 5 til 10  $\mu\text{m}$  i tykkelse). Det ble opplyst fra produsenten at katodelaget (LSCF) ble påført ved *screen-printing*-metoden (10 til 25  $\mu\text{m}$  i tykkelse). Figur 4.2 viser en enkel tverrsnittsskisse av brenselcellen.



Figur 4.2 Skisse av brenselcellens oppbygning i ikke-skalerte størrelser

### 4.1.2 Forsegling

Cellen var tilpasset, fra produsent, slik at målecellas bærerør kunne forsegles til det tette blokkeringslaget, da elektrodene var av porøs struktur (se Figur 4.4 for målecella). Det ble forsøkt med flere typer forseglingsmaterialer. Et glasskeram (Autostic FC8, Fortafix Ltd.) ble funnet mest gunstig og benyttet ved målinger på InDec4 og InDec8. Materialet hadde et anbefalt temperaturprogram for forsegling (ref datasheet) som ble fulgt. Foreglingen hadde en solidus- og likvidusgrense på henholdsvis 1000 og 1100  $^{\circ}\text{C}$ . Et fjærstrekk (se Figur 4.4) festet i nedre del av målecella, sto for det mekaniske trykket på forseglingen og brenselcellen. Åpen

cellespenning (OCV), i forhold til teoretisk verdi, ble brukt som en indikasjon på hvor gasstett oppsettet til en hver tid var.

*Tabell 4.1 Forseglingsmaterialer og erfaringer ved bruk av disse for gasstetthet og mekanisk styrke.*

Type forsegling:	Resultat:	Erfaring:
Gullring	Ikke gasstett	Begrenset mekanisk trykk fra fjærstrekket, krevde høye temperaturer for forsegling. Lite solidus-likvidus-område ble funnet utfordrende.
High Strength Alumina Adhesive, 903 HP, Cotronics Corporation	Ikke gasstett	Keramet hadde antydning til porer og var ikke tilstrekkelig sterk mekanisk.
High Temperature Adhesive, Autostic FC8, Fortafix Ltd.	Tilnærmet gasstett	Tilstrekkelig gasstetthet ble oppnådd, men vanskeligheter med reproduksjon ved flere andre forsøk.

### 4.1.3 Anodeforberedelse

Anodes opprinnelige tilstand var NiO-YSZ. For en velfungerende anode, må anoden reduseres til Ni-YSZ. Dette ble gjort ved å lede en fuktet<sup>7</sup> blanding av 5 % hydrogen i argon (Harmix<sup>8</sup>) til anoden ved 800 °C i 2 timer, og deretter i fuktet 40 % hydrogen tynnet ut i argon over en natt. Katoden ble tilført tørr luft. Brenselcellens totale ledningsevne ble målt under hele reduksjonsprosessen, for å kunne se når anoden var ferdig redusert.

## 4.2 Elektrisk måleoppsett

### 4.2.1 Generelt oppsett

Med bakgrunn i Mogensens et al. [51] erfaringer om referanseelektroder og tynne elektrolytter, ble det ikke foretatt noen 3-punkts målinger for elektrodekarakterisering

<sup>7</sup> Fuktet benyttes for gasser som er ført gjennom et bobleledd av en mettet løsning av KBr og et ledd med destillert vann. Dette tilsvarer en  $p_{H_2O} = 0,025$  atm.

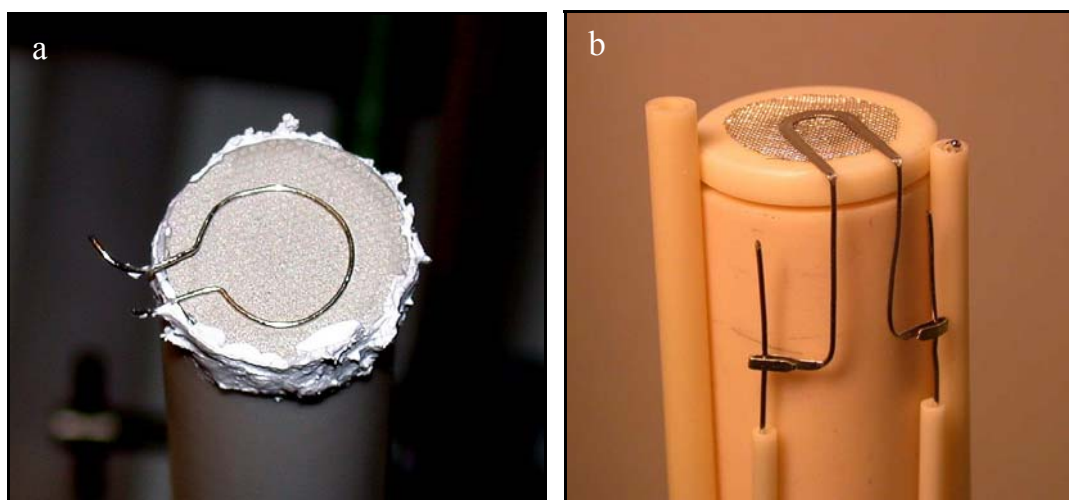
<sup>8</sup> Harmix betegner en ferdigblandet gassammensetning med 5 %  $H_2$  i Ar.

og elektrodebidraget ble derfor identifisert ved andre metoder (se teori/litteratur for metodene). Et oppsett med 4 ledere (Pt) og 2 elektroder ble benyttet ved både impedansmålinger og strøm-spenningsmålinger. Et slikt oppsett inkluderer i prinsippet kun bidrag fra elektrodekontaktene, elektrodene og prøvens bulk, mens det eliminerer eventuelle seriekoblede parasittiske bidrag.

#### 4.2.2 Forskjeller i prøveoppsett for InDec4 og InDec8

Ved elektriske målinger på InDec4, ble en dobbel platinaleder (IN2, se manual ProboStat™, NorECs AS) presset mot katoden for ”strømsamling”. Dette oppsettet resulterte i et begrenset kontaktareal mellom katoden og platinalederen. På anodesiden ble den doble platinalederen lagt i en løkkeform (GR18, se manual ProboStat™, NorECs AS) og presset mot anodens overflate ved hjelp av fjærstrekket (se Figur 4.3a).

Oppsettet for InDec8 var noe modifisert i forhold til oppsettet for InDec4. Det ble her benyttet et finmasket platinanett for ”strømsamling” ved elektrodene (se Figur 4.3b). Nettene var festet til doble platinaledere (GP2N, se manual ProboStat™, NorECs AS). Trykket fra fjærstrekket presset nettet på anodesiden mot prøven, mens et flerhullet gassrør av alumina presset nettet mot katoden. Dette oppsettet resulterte i et større kontaktareal mellom elektrodene og lederne enn for oppsettet av InDec4. Figur 4.3 viser anodesiden av de to oppsettene.

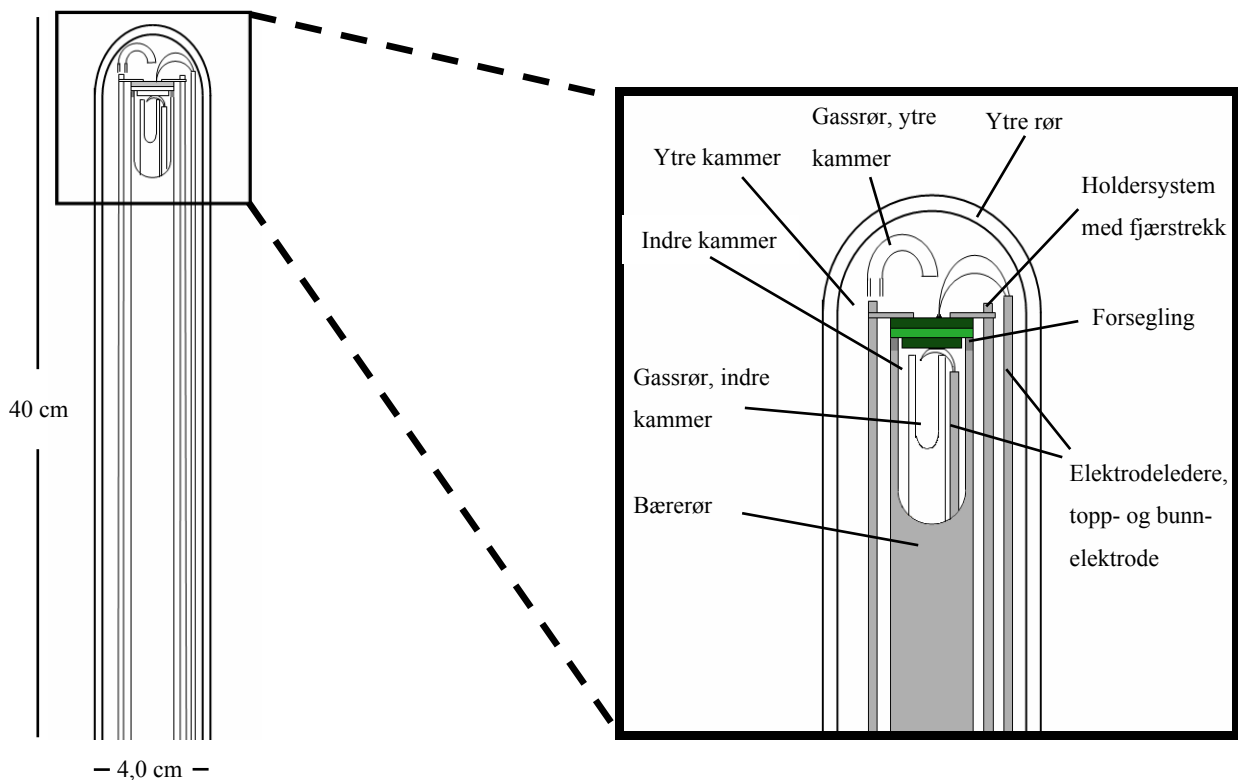


Figur 4.3 Forskjell i oppsett mellom InDec4 og InDec8. a) InDec4, ring (IN2). b) InDec8 Pt-nett med tilhørende Pt-ledere (GP2N) (Hentet fra ProboStat™ manual [52]).

## 4.3 Målecella

Målecellen, ProboStat™ fra NorECs AS, besto av et 40 cm langt vertikalt bærerør med en diameter på 20 mm, som prøven hvilte oppå. Et ytre rør, av kvarts ( $\text{SiO}_2$ ) med en diameter på 40 mm, omkranset prøven og det indre bærerøret slik at prøvens atmosfærer kunne kontrolleres. For å holde prøven fastlåst, var målecellen utstyrt med et fjærstrekk basert på stålfjærer og alumina komponenter. Når prøven var forseglet til bærerøret, ble de to kamrene forsynt med gass fra to atskilte gassinntak. Gassinntakene var koblet til gassblanderen med *Swagelok quickfits* for rask og gasstett tilkobling.

Høytemperaturdelen av målecella ble montert vertikalt inn i en rørovn, med en maks temperatur på 1200 °C. Målecella hadde totalt 16 gjennomføringer, hvor 6 kunne brukes til temperaturkontroll, mens de resterende 10 kunne brukes til elektriske målinger. Da det kan forekomme temperatur variasjoner i rørovnens vertikale og horisontale retninger, har målecella mulighet for temperaturmåling på tre forskjellige steder. Det ble i praksis kun benyttet ett termoelement. Temperaturen ble målt i det ytre kammeret på høyde med prøven. Temperaturvariasjoner i vertikal retning ble dermed kontrollert, mens temperaturvariasjoner i prøvens plan kan ha forekommet. Platinaledere ble benyttet mellom brenselcellens elektroder og de elektriske gjennomføringen, pga problemer med oksidering av nikkelledere.



Figur 4.4 Målecellas høytemperaturdel. Venstre: oversiktsbilde, Høyre: Forstørring av målecellas høytemperaturdel, med forklaring av de ulike komponenten.

## 4.4 Gassblanderenheten

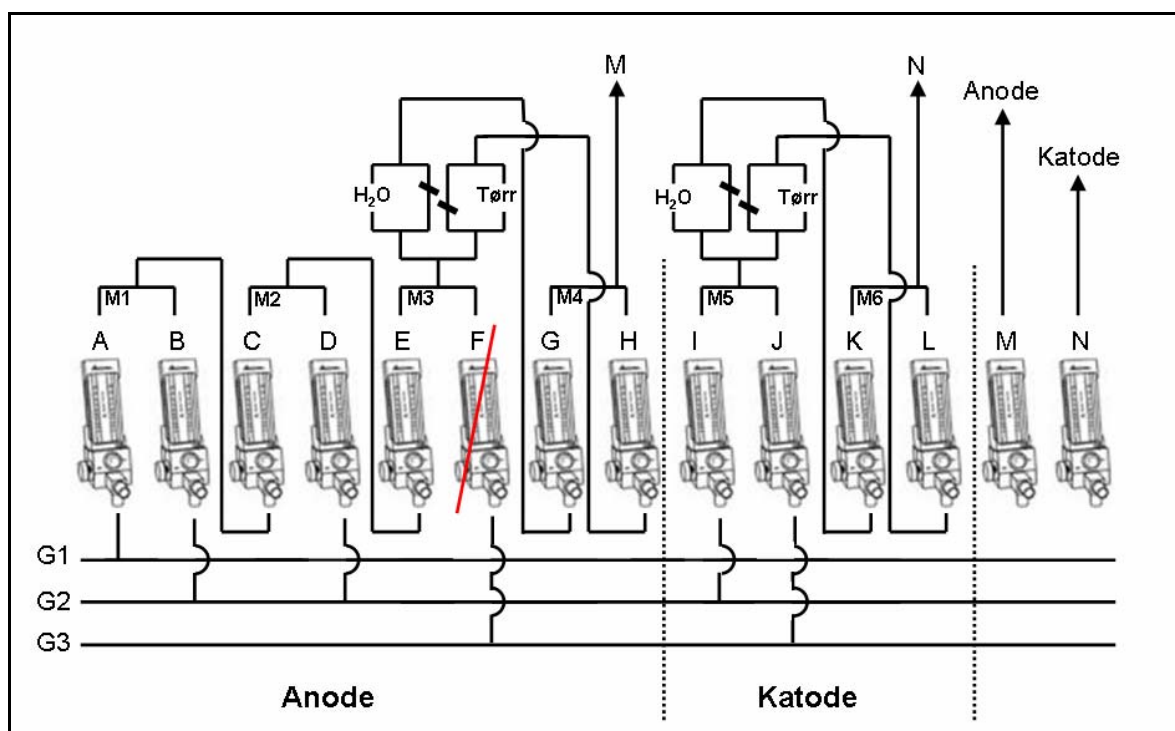
Det ble benyttet en gassblander for å oppnå de ønskede gassammensetningene ved brenselcellemålinger. For å gjennomføre brenselcellekarakterisering er det gunstig å kunne kontrollere de individuelle partialtrykkene på anode- og katodesiden uavhengig av hverandre.

Figur 4.5 viser en skisse av gassblanderen. Blanderen hadde mulighet for å benytte tre forskjellige gasser samtidig, på G1-G3. I tillegg var det mulighet for å bytte mellom ren hydrogen og en ferdigblandet gassblanding, bestående av 5 % Hydrogen og 95 % argon (Harmix), på gasslinje 1 (G1). På gasslinje 3 (G3) var det mulig å bytte mellom luft og ren oksygen. Argon ble benyttet på gasslinje 2 (G2) for å ha muligheten til å fortynne hydrogen fra gasslinje 1 (G1) og oksygen/luft fra gasslinje 3 (G3). På denne måten var det mulig å kontrollere hydrogenpartialtrykket,  $p_{H_2}$ , inn til anodesiden og oksygenpartialtrykket,  $p_{O_2}$ , inn til katodesiden. De individuelle flowmetrene ble gitt bokstavene A til N. Flowmetrene fra A til H ble benyttet til

kontroll av gassene til anodesiden. Det var dermed mulig å fortynne gassen fra gasslinje 1 (G1) to ganger med gassen fra gasslinje 2 (G2). Som vist Figur 4.5, var flowmetrene koblet sammen parvis. For eksempel ble A og B koblet sammen til mikser 1 (M1). Denne gassblandingen ble så ført videre til C. Denne parvise koblingen ble gjort suksessivt videre slik Figur 4.5 viser.

Flowmetrene G og H bidro til å kontrollere  $p_{H_2O}$ . Dette ble gjort ved å lede gassen, enten gjennom et fukteledd bestående av destillert vann og over en løsning bestående av mettet KBr, eller gjennom et tørkeledd bestående av  $P_2O_5$ . I praksis ble anodegassen alltid ledet gjennom fukteleddet og oppnådde dermed en  $p_{H_2O}$  på 0,025 atm. Flowmetrene fra I til L kontrollerte gassene inn til katoden. Her var det mulig å fortynne gassen fra gasslinje 3 (G3) en gang. I analogi med anodesiden, ble flowmetrene K og L benyttet til kontroll av vannpartialtrykket.

Flowmeter F ble gjort utilgjengelig, da dette var koblet til gasslinje 3 (G3) som inneholdt oksygen/luft.



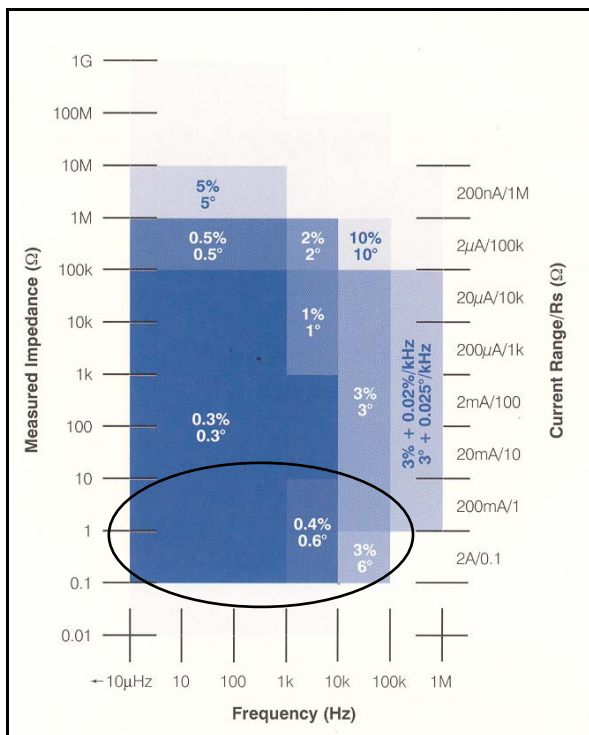
Figur 4.5 Skisse av gassblanderen. Flowmeter M var koblet til anodesiden, mens N var koblet til katodesiden.

## 4.5 Måleapparatur for AC og DC

Ved impedansspektroskopimålinger ble det benyttet en frekvensresponsanalysator av typen FRA SI1260 i kombinasjon med en potentiostat/galvanostat av typen SI1287 fra Solartron. Et oppsett der både FRA SI1260 og 1287 er aktiv, er nødvendig ved impedansspektroskopi under strømtrekk fra brenselcellen. Ved DC strøm-/spenningsmålinger er det kun SI1287 som er aktiv, men i praksis var de to instrumentene koblet sammen under alle måleseriene. De to instrumentene har individuelt forskjellige begrensninger, i forhold til når de operer sammen, særlig i frekvensområdet de to kan operere ved. Det totale måleoppsettet hadde en inngangsimpedans  $>10\text{ M}\Omega$ . En slik inngangsimpedans vil resultere i noe støy ved frekvenser over 1 MHz. SI1260 + SI1287 har derfor et anbefalt frekvensområde mellom 10  $\mu\text{Hz}$  til 100 kHz, i forhold til en maks frekvens på 32 MHz for SI1260 alene. Det samlede systemet hadde mulighet for å kjøre impedansmålinger med galvanostatisk bias opp til 2A eller potentiostatisk bias opp til 14,5V. Amplituden på AC-signalet kunne varieres opp til 3V (rms).

Oppløsningen på måleoppsettet avhenger av målt impedans, strømområde og frekvens. Det ble primært målt i området fra 1 MHz til 0,1 Hz med impedans i størrelsesorden 1-10  $\Omega$ . Dette resulterte i noe redusert oppløsning ved de høyeste frekvensene. Figur 4.6 viser oppløsningen til systemet ved forskjellige verdier for impedans, frekvens og strøm.





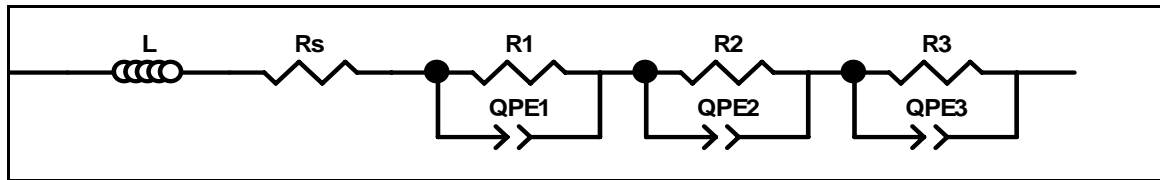
Figur 4.6 viser oppløsningen til målesystemet som funksjon av målt impedans, strøm og frekvens (hentet fra Solartron SI1287 Datablad [53]).

Det avmerkede området indikerer hvor i diagrammet målingene i hovedsak fant sted. Det kan sees at det selv ved en impedans på 5  $\Omega$  og 100 kHz, i et strømområde på 2A, kan gi et avvik på 3 % eller 6° faseforskyvning.

## 4.6 Tolking av impedansspektre

Alle impedansspektrene er oppgitt i uspesifikk impedans med enhet  $\Omega$ . Ved beregning og tolkning av de forskjellige bidragenes verdier er det gjort omregning fra uspesifikk impedans,  $\Omega$ , til arealspesifikk impedans med enhet  $\Omega \text{ cm}^2$  eller spesifikk impedans med enhet  $\Omega \text{ cm}$ .

For å tolke impedansspektrene ble programmet ZView benyttet (Scribner Associates, Inc.) [54]. Det baserer sin tilpasningsrutine på en ikke-lineære minste-kvadraters-metoden. En ekvivalent elektrisk krets ble benyttet for å beskrive brenselcellen (se Figur 4.7).



Figur 4.7 Skisse av ekvivalent elektrisk krets benyttet til tolkning av impedansspekterne.

Den ekvivalente kretsen ble tilegnet de forskjellige prosessene. Spolen (L) beskriver induktivt bidrag, ofte et uønsket bidrag fra måleoppsettet. Denne parameteren ble ikke nevneverdig analysert. En motstand ( $R_s$ ) er koblet i serie med spolen. Denne representerer den høyfrekvente/ohmske impedansen. Tre par, bestående av en motstand ( $R_1$  til  $R_3$ ) i parallell med et konstant faseelement (QPE1 til QPE3), var suksessivt koblet i serie utover i kretsen. De to første parene ble tilegnet elektroderelaterte prosesser. Den siste parallellkoblingen beskrev gassomsetningsimpedans og ble utregnet teoretisk for hvert enkelt tilfelle. Her var det konstante faseelementet en ideell kondensator ( $n=1$ ).

Den ekvivalente elektriske kretsen benyttet i denne oppgaven for elektrodekarakterisering, var konstante faseelement i parallell med en motstand. Dette ble valgt selv om det har vært foreslått prosesser som overflatediffusjon, noe som skulle innebære Gerisher eller Warburg-type elementer [55], da informasjonen fra to-punktsmålinger av brenselceller ikke ble funnet detaljert nok til å kunne skille de individuelle kretselementene fra hverandre. Tilpassningskvaliteten av de ulike prosessene til den ekvivalente kretsen ble vektlagt høyere enn å skille mellom ulike kretselement av sammenlignbar natur.

## 4.7 Elektronmikroskopet

For overflate- og tverrsnittskarakterisering av de ulike delene av brenselcellen ble det benyttet et elektronmikroskop av typen FEG-SEM (Quanta 200FEG, FEI).

Mikroskopet opererer ved høyt eller lavt vakuum, ved introduksjon av vanndamp i kammeret for reduksjon av prøveoppladning, som tilsvarer henholdsvis  $< 6 \times 10^{-4}$  Pa og ca 10-130 Pa. Mikroskopet har mulighet for å variere akselerasjonsspenningen mellom 200V og 30 kV. Dette kan gi oppløsning i nanometerregimet for godt ledende prøver. Elektronmikroskopet hadde detektorer for tilbakespredte elektroner (SSD) og for

sekundærelektroner (Everhardt-Thornley detektor, ETD). Ved lavvakuum ble *large field detektoren* (LFD) benyttet. Programvaren hadde en miksfunksjon (Mix) som kombinerte bildet fra SSD og ETD eller LFD til et samlet bilde. Detektortype, arbeidsavstand og målestokk er spesifisert i bildetekstene. Kjemisk analyse ble gjort ved instrumentets energidispersive detektor (EDS, EDAX).

#### **4.7.1 Prøveforberedelser for elektronmikroskopi**

For tverrsnittsanalyse ble en bit av brenselcellen støpt inn i plast vinkelrett på analyseplanet. Overflaten ble dekket med et tynt lag gull, ved hjelp av en *sputter coater* (BIO RAD SC500, Microscience Div.), for jevnere og bedre respons fra elektronstrålen og for at plasten ikke skulle smelte ved langvarig kontakt med elektronstrålen fra mikroskopet. Det ble også benyttet en karbonbelegger (K950X Turbo Evaporator, EMITECH) i forkant av noen av SEM-bildene.

## 5. Resultater

Karakterisering av brenselcellen ble gjort ved elektronmikroskopi (SEM) som vi skal se i 5.1, impedansspektroskopi (EIS, 5.2) og strøm-spenningsmålinger (5.3).

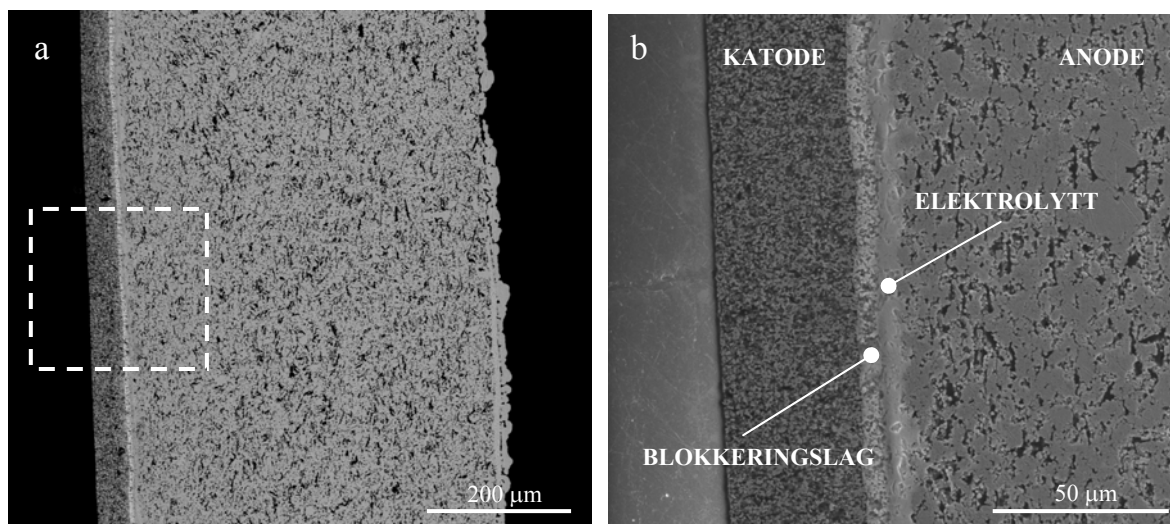
Elektronmikroskopi ble gjort ved overflater og indre volum (bulk) av brenselcellens ulike deler. Impedansspektroskopi ble benyttet for å karakterisere ohmske bidrag og elektrodeprosesser ved både åpen celledspenning (OCV) og ved polarisering (bias). Strøm-spenningsmålinger ble brukt til å karakterisere elektrodene.

### 5.1 SEM-analyse

Elektronmikroskopi ble benyttet for å analysere strukturen i brenselcellens forskjellige deler. For kjemisk analyse av de forskjellige bestanddelene ble det benyttet EDS. All *post-mortem*-analyse ble gjort på prøven kalt ECN4. Til sammenligning av katodesammensetninger ble det foretatt noe analyse av andre prøver (ikke navngitt).

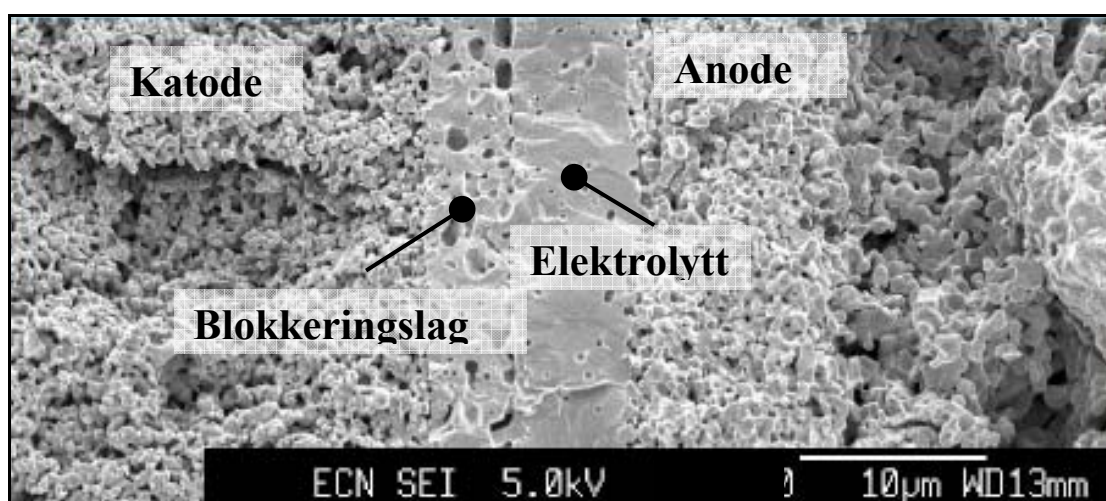
#### ***Tverrsnittprofil***

For å bestemme de forskjellige lagenes tykkelse ble det gjort elektronmikroskopi av et tverrsnitt av prøven. Figur 5.1 viser tverrsnittsbilder av cellen.



Figur 5.1 Tverrsnitt av InDec4. a) Totalt tverrsnitt, Detektor: Mix, Arb.avst.: 10.6 mm. b) Utvalgt areal av tverrsnittet, som viser katode, blokkeringslag, elektrolytt og anode, Detektor: LFD, Arb.avst.: 10.3 mm, Aks.sp.: 15 kV.

Fra Figur 5.1a kan det sees at brenselcellens tykkelse er dominert av anoden og anodesupporten. Fra mikroskopbildene ble brenselcellens totaltykkelse anslått til 528 μm. Tykkelsen på anoden ble anslått til ca 470 μm, noe som er 89 % av den totale tykkelsen. Det kan ses et lag ved anodens overflate (helt til høyre i Figur 5.1 a) som skiller seg noe fra resten av anodens struktur. Dette forklares i underkapitlet 5.1.2 om anodens overflate. Figur 5.1b viser et utvalgt område av brenselcellen som viser katode, blokkeringslag, elektrolytt og anode. Figur 5.2 viser, til sammenligning, et tverrsnittsbilde tatt fra en tilsvarende anodebåret brenselcelle fra leverandøren.



Figur 5.2 SEM-bilde av et tilsvarende tverrsnitt fra en anodebært brenselcelle av samme type, tatt av produsent InDec (SEM-bilde fra [56]). Arb.avst.: 13 mm, Aks.sp.: 5 kV Detektor: ukjent (ETD).

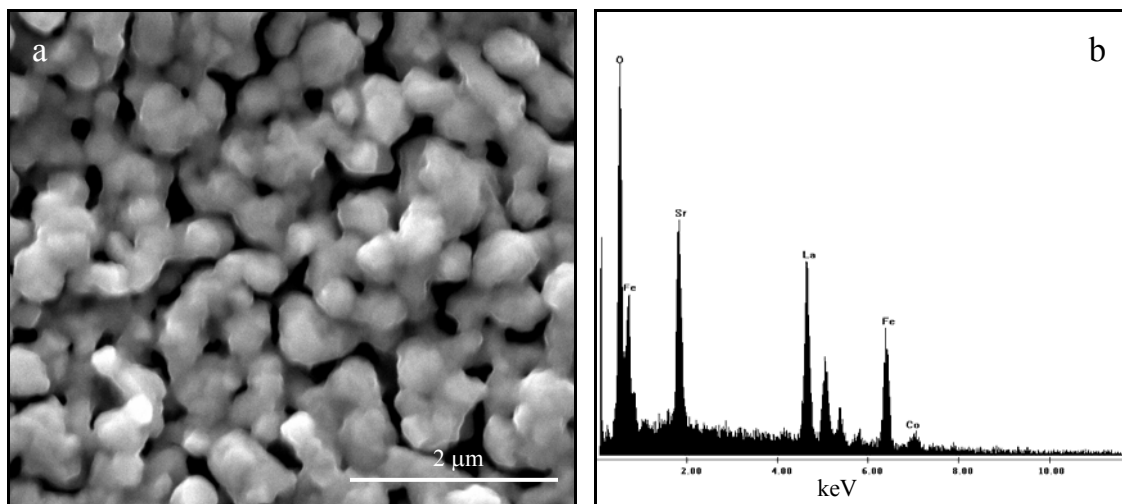
SEM-bildet av tverrsnittet av brenselcellen fra leverandøren, viser de samme bestanddelene som Figur 5.1b. Topografien som kan ses i Figur 5.2, og som er fraværende i Figur 5.1b, skyldes at tverrsnittsprøven fra leverandøren ikke er slipt ved prøvepreparering. Fra leverandørens tverrsnittsbilde kan det ses en endring i anodens porøsitet ved en avstand på ca 10  $\mu\text{m}$  fra grenseflaten til elektrolytten. Dette er fraværende i Figur 5.1. På begge tverrsnittsbildene kan et forholdsvis porøs blokkeringslag sees mellom elektrolytt og katode.

### 5.1.1 Katoden

Fra tverrsnittsbildene ble katoden anslått til å være ca 38  $\mu\text{m}$  tykk. SEM bilder og EDS ble tatt av katodens overflate. *Post-mortem*-bilder ble tatt av katodens overflate og indre volum.

#### *Katodens overflate*

Elektronmikroskopi og kjemisk analyse ble gjort av katodens overflate, slik Figur 5.3 viser.



Figur 5.3 Katodens overflate studert i SEM. a) Elektronmikroskopi av katodens overflate. Det.: ETD, Aks.sp.: 10 kV, Arb.avst.: 10,5 mm, spot size: 2,0. b) Røntgenspekter av samme område, gjort ved EDS, lik aks.sp. som ved SEM.

Fra mikroskopbildet (Figur 5.3a) kan man se en porøs og forholdsvis homogen struktur med kornstørrelse på ca 0,4  $\mu\text{m}$ . Røntgenspekteret (Figur 5.3b) viser

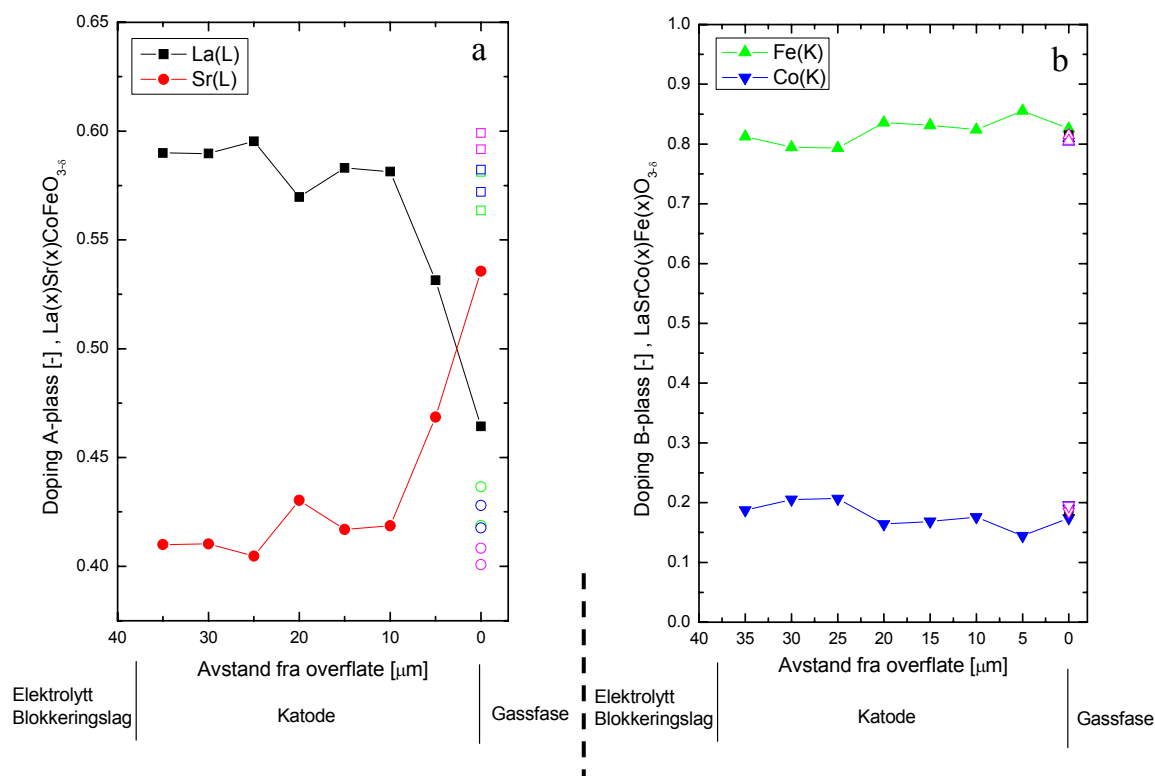
overflatens kjemiske sammensetning. Kjemisk analyse ble gjort flere steder på overflaten (særlig dens korngrenser) for å konstatere katodens oppbygning og for å detektere eventuelle uforutsette stoffer av betydning (forurensninger). Minimale variasjoner ble funnet, og et gjennomsnitt ble derfor benyttet. Kjemisk analyse indikerte at katodens overflate hadde følgende sammensetning:



Katodens bestanddeler var lantan, strontium, kobolt og jern i tillegg til oksygen. Det ble ikke funnet nevneverdige mengder av forurensninger. Det ble opplyst fra leverandør at katoden hadde perovskittstruktur ( $\text{ABO}_3$ ). Forholdet, i at %, mellom perovskittens A- og B-plass ble funnet noe uventende til å være  $A/B = 1,42$  noe som indikerer en annen kjemisk struktur enn perovskitt ( $A/B = 1$ ). Til sammenligning ble det gjort EDS av overflaten til tre andre prøver fra samme produksjonsserie. Disse var ubrukte prøver i forhold til InDec4 som var brukt ved en rekke målinger. Disse prøvene viste seg å ha en noe forskjellig sammensetning på A-plass (La og Sr) fra den ovennevnte prøven (InDec4), slik de åpne symbolene i Figur 5.4 viser.

### *Katodens indre volum*

Da den kjemiske sammensetningen funnet på katodens overflate var noe uventet ble det også gjort EDS av katodens indre volum på et tverrsnitt av prøven. Kjemisk analyse ble gjort for begrensede areal (bredde 5  $\mu\text{m}$ , høyde 30  $\mu\text{m}$ ) ved 8 forskjellige avstander fra katodens overflate. Figur 5.4a viser sammensetningen på perovskittens A-plass fra en dybde på 35  $\mu\text{m}$  til katodens overflate ( $x = 0$ ). Figur 5.4b viser B-plassens sammensetning ved de samme avstandene fra katodens overflate.



Figur 5.4 a) La og Sr andel av A-plassen og b) Fe og Co andel av B-plassen som funksjon av avstanden fra katodens overflate vist ved lukkede symboler. Åpne symboler viser analyse av katodeoverflater ( $x=0$ ) for seks andre prøver fra samme produksjonsserie.

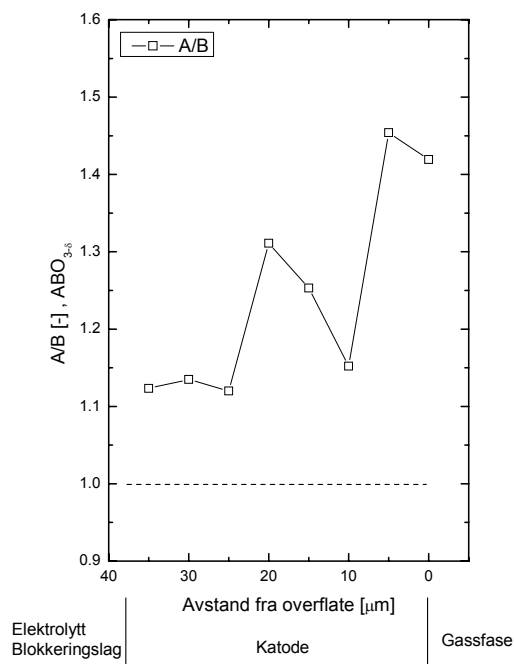
Fra Figur 5.4a kan det ses at katoden har en sammensetning lik  $\text{La}_{0,59}\text{Sr}_{0,41}$  ved ca 35  $\mu\text{m}$  avstand til overflaten, mens den har en sammensetning lik  $\text{La}_{0,46}\text{Sr}_{0,54}$  ved overflaten. Denne endringen i kjemisk sammensetning ser ut til å finne sted i hovedsak fra ca 10  $\mu\text{m}$  til overflaten. B-plassens sammensetning så ut til å være konstant lik  $\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$  gjennom hele katodens bulk og på overflaten.

Overflate ( $x = 0 \mu\text{m}$ ):  $\text{La}_{0,46}\text{Sr}_{0,54}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Bulk ( $x > 10 \mu\text{m}$ ):  $\text{La}_{0,59}\text{Sr}_{0,41}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Figur 5.5 viser forholdet, i at %, mellom A- og B-plassen. Ved ca 35 mm fra overflaten er  $A/B = 1,1$ . Det kan ses en trend mot et høyere forholdstall for  $A/B$ . Dette indikerer en endring fra perovskittstruktur fra katodens indre volum mot overflaten.





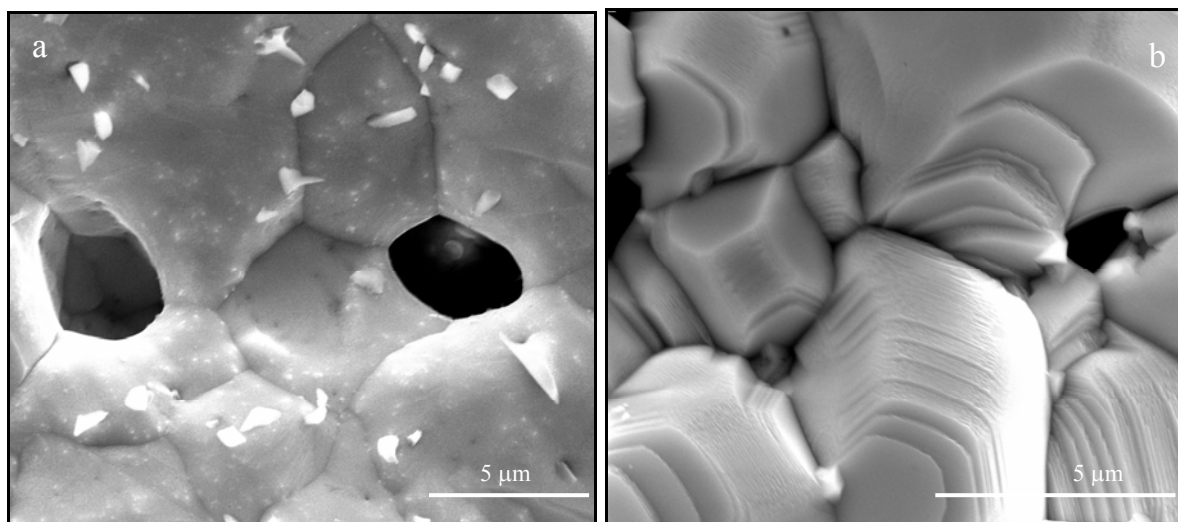
Figur 5.5 Forholdet i at % mellom A- og B-plassen. Stipplet linje ved A/B lik 1,0 antyder perovskittstruktur  $\text{ABO}_3$ .

### 5.1.2 Anoden

SEM og EDS av anodens overflate før og etter nikkelreduksjon ble gjort til sammenligning. Anodens indre volum ble også karakterisert.

#### *Anodens overflate*

Anodens overflate ble også karakterisert ved elektronmikroskopi for å se om overflaten avvike fra elektrodens bulk. Figur 5.6a viser anodens overflate etter reduksjon (*post-mortem*), mens b viser overflaten før reduksjon.

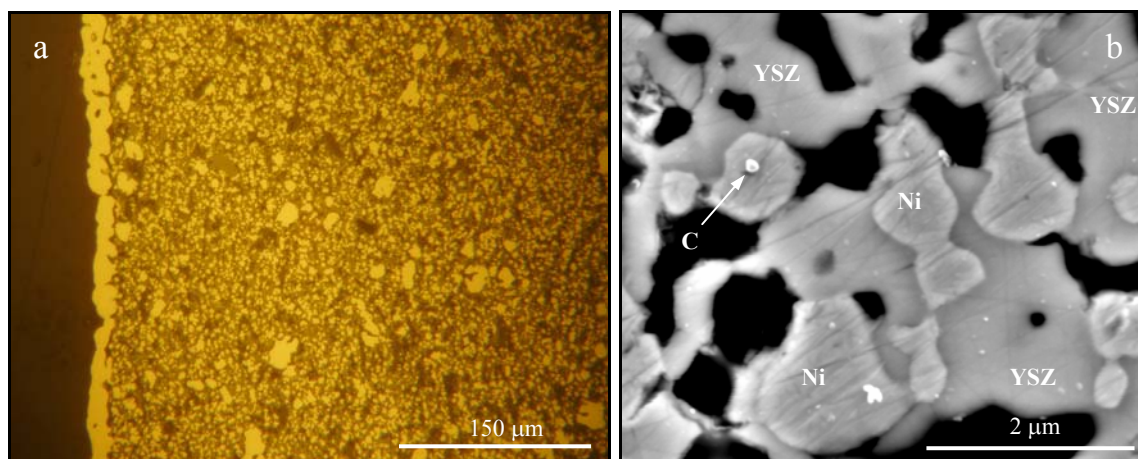


*Figur 5.6 Anodens overflate. a) Post-mortem-analyse av anodens overflate (redusert) Det.: ETD, Aks.sp.: 20 kV, Arb. avst.: 8,1 mm, spot size: 3,0. b) Anodens overflate før redusering fra NiO-YSZ til Ni-YSZ. Det.: Mix, Aks.sp.: 20 kV, Arb.avst.: 9,6 mm, spot size: 3,0.*

Fra tverrsnittsbildet (Figur 5.1a) kunne man se et lag ytterst på anoden (overflaten). Figur 5.6a viser dette laget i detalj. SEM-bildet viser en dominerende mørk fase og en noe sporadisk lysere fase, med kornstørrelse på henholdsvis 5 til 10  $\mu\text{m}$  og 1 til 3  $\mu\text{m}$ . Kjemisk analyse av overflaten etter reduksjon (og elektriske målinger) viste et dominerende innslag av nikkel (ca 98 at %) med et lite innslag av zirkonium og cerium. Ved punktanalyse ble den mørkere fasen analysert til nikkel, mens den lyse fasen indikerte et større innslag av zirkonium (31 at %) og noe cerium (11 at %) i tillegg til nikkel (58 at %). Figur 5.6b, av anodeoverflaten før redusering, viser en kornstørrelse fra 2 til 7  $\mu\text{m}$  av nikkeloksid. Røntgenspekteret for overflaten før reduksjon viste kun topper for nikkel og oksygen.

### *Anodens indre volum*

Figur 5.7a og b viser henholdsvis optisk- og SEM-bilde av anodens indre volum, tatt fra et avgrenset område på tverrsnittsprøven.



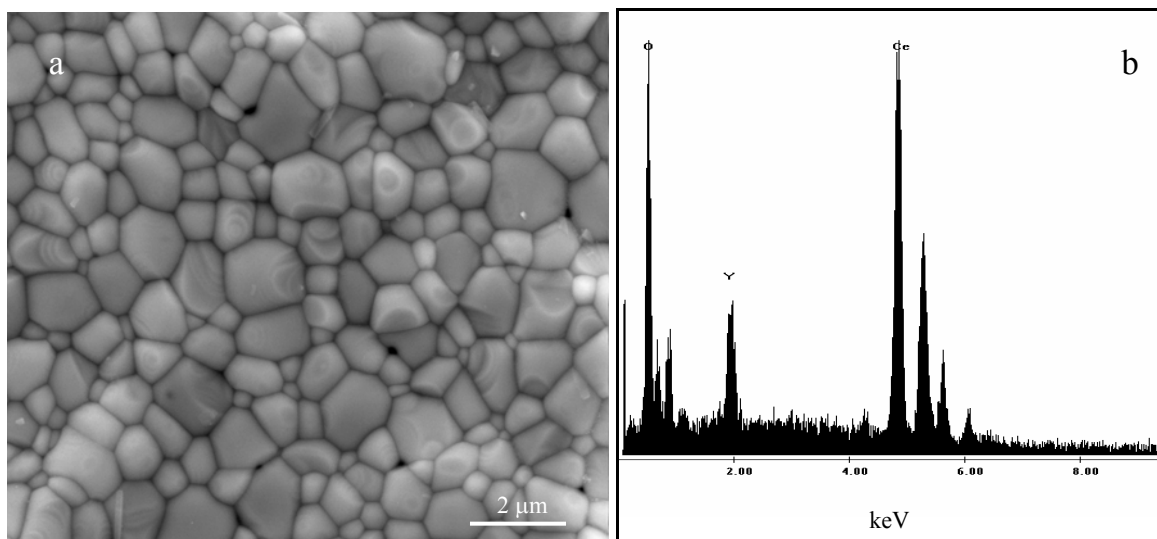
Figur 5.7 Anodens struktur undersøkt fra anode delen av tverrsnittsprøven.

a) Optisk mikroskopi. Lys fase: nikkel (se fase i venstre kant av prøven), Mørk fase: porer (fordelt over hele anoden), "Grå" fase yttrium stabilisert zirkonia (resten). b) Anodens bulk. Det.: Mix, Aks.sp.: 15 kV, Arb.avst.: 12,3 mm.

Det ble observert forholdsvis stor variasjon i partikkelstørrelse for begge fasene. Kornstørrelsen ble fra mikroskopibildene anslått til ca 1  $\mu\text{m}$  for Ni og til ca 3  $\mu\text{m}$  for YSZ. Anodestrukturen viste seg å være delvis porøs. Kjemisk analyse av anoden ble gjort ved hjelp av både punktanalyse og for et større areal i elektronmikroskopets EDS. Analysen ble gjort på tverrsnittsprøven for å få en mer representativ del av anoden enn kun dens overflate. Kjemisk analyse viste den forventede sammensetningen av nikkel (55 at %) og YSZ (45 at %). Ved punktanalyse og mikroskopi ble de ulike fasene analysert til Ni og YSZ slik Figur 5.7b viser. Analysen av forholdet mellom yttrium og zirkonium viste seg, noe uventet, å være  $\text{Y}:\text{Zr} = 19:81$ , i motsetning til  $\text{Y}:\text{Zr} = 8:92$  (8YSZ), som var opplyst fra leverandøren. Ingen overlappingskorreksjon er gjennomført ved målinger av de individuelle toppene i røntgenspekteret. Toppen for yttrium ligger nær og lavere i energi i forhold til toppen for zirkonium i røntgenspekteret. Dette kan føre til et noe kunstig høyt innslag av yttrium i forhold til zirkonium. Toppen som indikerer yttrioms  $L\alpha$ -respons er ved 1,922 keV i forhold til zirkonium som ligger ved 2,042 keV. Dette medfører at yttrioms bidrag i spekteret kun kan ses som en skulder, mot lavere energi, av den større zirkoniumtoppen. Analysen viste imidlertid også en topp ved lav bindingsenergi, som passer med karbon. Dette er trolig et resultat fra *sputter-coatingen* med karbon, under prøveprepareringen.

### 5.1.3 Blokkeringslag

For å unngå en uønsket reaksjon mellom katoden og elektrolytten, er det lagt inn et blokkeringslag. Dette laget er ceriumoksid dopet med yttrium. Figur 5.8a og b under, viser henholdsvis SEM og røntgenspekter for blokkeringslaget.

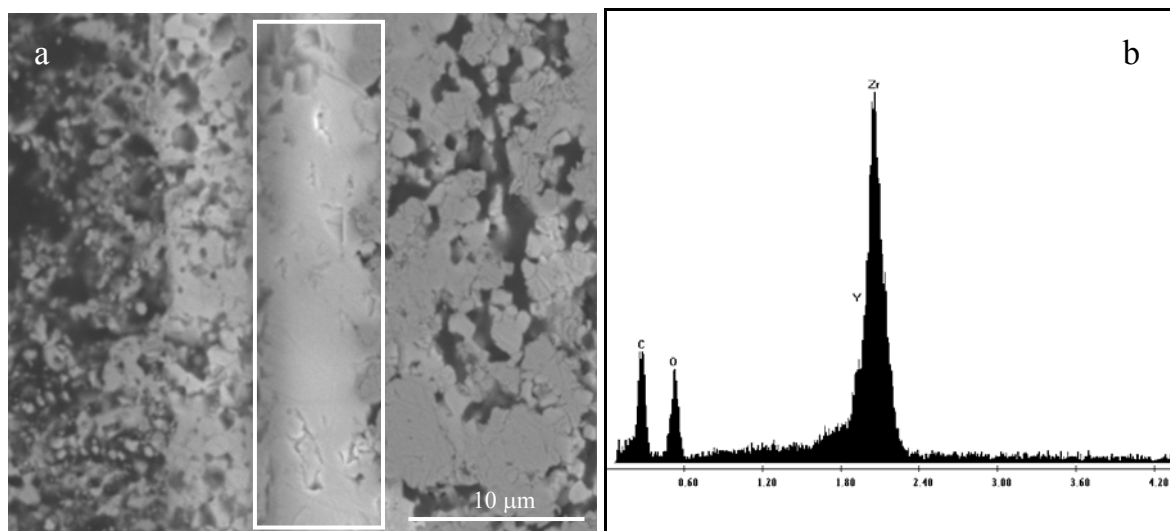


*Figur 5.8 SEM-analyse av Blokkeringslaget. Utenfor katodens begrensede areal. a) Overflate. Det.: Mix, Aks.sp.: 15 kV, Arb.avst.: 9,8 mm. b) Røntgenspekter av samme område.*

Fra SEM-bildet over (Figur 5.8a) ser man at blokkeringslagets overflate var et tilnærmet tett lag. Dette var noe overraskende da tverrsnittsbildet av blokkeringslaget viste en porøs profil (se Figur 5.9 for mer detalj). Spekteret viser blokkeringslagets komposisjon lik  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ .

### 5.1.4 Elektrolytten

Da elektrolytten er lokalisert mellom blokkeringslaget og anoden, måtte et tverrsnitt av prøven brukes for SEM analyse (Figur 5.9a) og kjemisk analyse (b).



Figur 5.9 a) Utvalgt område fra tverrsnitt av prøven, som viser elektrolytten (innrammet). Det.: Mix, Arb.avst.: 13.5 mm, Aks.sp.: 10 kV. b) Røntgenspekter fra elektrolytten.

SEM-bildet (Figur 5.9) viser elektrolyttens tette struktur mellom blokkeringslaget og anoden. Elektrolyttens tykkelse ble bestemt fra SEM-bildene til 7 µm og den kjemiske analysen viste sammensetningen  $\text{Y}_{0,08}\text{Zr}_{0,92}\text{O}_{2-\delta}$  (fluorittstruktur).

## 5.2 Elektrokjemisk impedansspektroskopi (EIS)

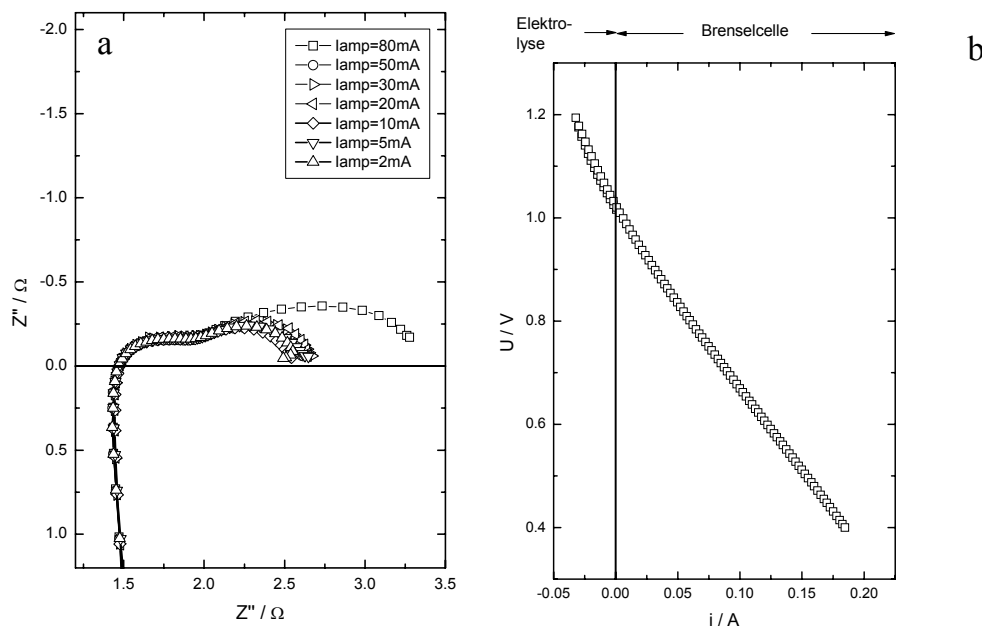
Elektrokjemisk impedansspektroskopi har, som nevnt i 2.4, egenskapen til å skille ulike prosesser ved deres tidsavhengigheter. Systemets ohmske impedans ble karakterisert fra impedansspektrenes høyfrekvente del mot temperatur, mens elektrodeprosessene ble karakterisert ved de lavere frekvente delene av spekteret som funksjon av polarisering og temperatur..

Gassomsetningsimpedans ble regnet ut for alle spektrene ut ifra gassammensetning og AC-signalets amplitude og eventuell bias. Dette ble så representert ved en ideell impedans i parallell med en kondensator (RC) ved de lavest målte frekvensene. [10].

### 5.2.1 Totalimpedansens amplitudeavhengighet

Det ble gjort impedansspektroskopi, ved åpen celledspenning med varierende amplitude på det pålagte vekselstrømssignalet, for å se om amplituden hadde noen

effekt på den målte totale motstanden. Galvanodynamisk strømspenningskarakteristikk ble gjort ved samme betingelser som impedansmålingene. Strømmen ble variert fra -0,05 A til 0,3 A.



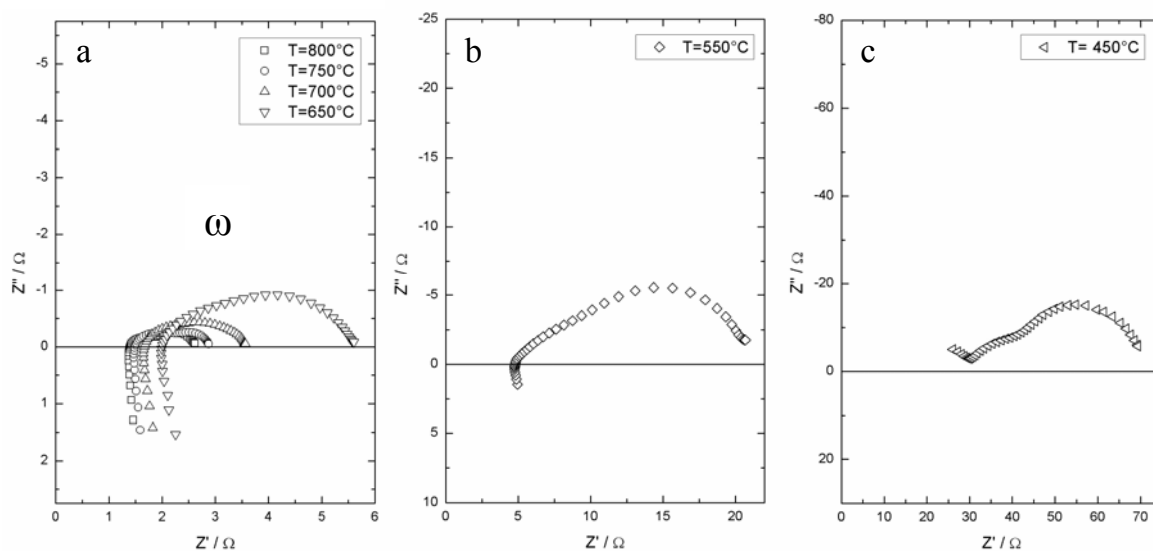
Figur 5.10 a) Impedansspekter med varierende strømamplitude. Imaginær mot reell impedans. b) Strøm-spenningskarakteristikk. Spenning som funksjon av strømtetthet.

Amplituden ble endret fra 2 mA til 80 mA rms uten pålagt bias. Spektrene fra impedansspektroskopi (Figur 5.10) viser en moderat, men konsekvent, økning av den totale målte impedansen fra 2 mA til 50 mA. Derimot er det en betydelig økning mellom 50 mA og 80 mA. Figur 5.10b viser cellespenning,  $U$ , mot strømtetthet,  $i$ . Strømspenningskarakteristikken viser en tilnærmet lineær trend ved *forward* bias. Ved *backward* bias bøyer den noe av mot høyere stigningstall. En liten amplitude, på 10 mA, ble derfor benyttet videre for å minimere det ikke-lineære bidraget fra elektrolysemodus ved videre impedansspektroskopi.

### 5.2.2 Ohmsk impedans

Impedansspektroskopi ble gjort ved åpen cellespenning for temperaturer fra 800 °C til 450 °C, i et frekvensområde fra ca 100 KHz til 0,1 Hz. Gassammensetningene var konstant ved alle måleseriene. Anodesiden ble tilført fuktet hydrogen blandet med argon ( $p_{H_2} = 0,348$  atm). Katodesiden ble tilført tørr luft ( $p_{O_2} = 0,209$  atm).

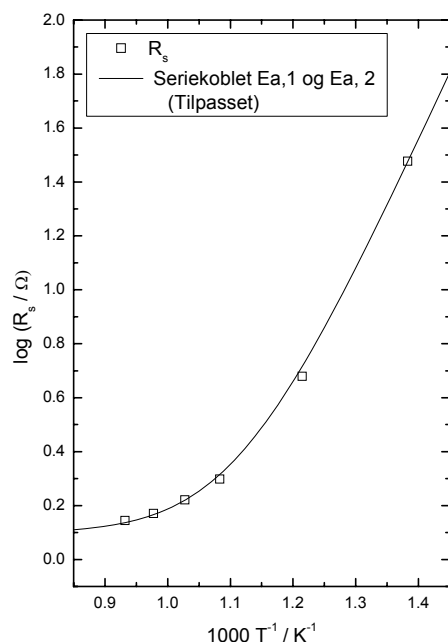
Figur 5.11 viser impedansspektrene ved de forskjellige temperaturene.



Figur 5.11 Impedansspektroskopi, imaginær impedans som funksjon av reell impedans. a) Impedansspektre fra  $T=800^{\circ}\text{C}$  til  $T=650^{\circ}\text{C}$ . b)  $T=550^{\circ}\text{C}$  c)  $T=450^{\circ}\text{C}$

Kapasitansen ble regnet ut for den første halvsirkelen i alle spektrene. Fra  $800^{\circ}\text{C}$  til  $550^{\circ}\text{C}$ , se henholdsvis Figur 5.11a og b, var kapasitansen fra  $10^{-3}$  til  $10^{-6}$  F. Ved  $450^{\circ}\text{C}$  hadde første synlige halvsirkel en kapasitans på  $10^{-12}$  F. Verdien for det høyfrekvente impedansbidraget ble tatt ved grafens krysning ved  $Z''=0$  eller ved spekterets første minimum. Som ventet kan man se at dette bidraget stiger ved synkende temperatur. Det skal nevnes at verdiene for den ohmske resistansen, som ofte assosieres med elektrolyttresistans og eventuelle bidrag fra måleutstyr, var større enn forventet.

Figur 5.12 viser et Arrhenius-plott, der logaritmen til den høyfrekvente impedansen er plottet mot invers temperatur.



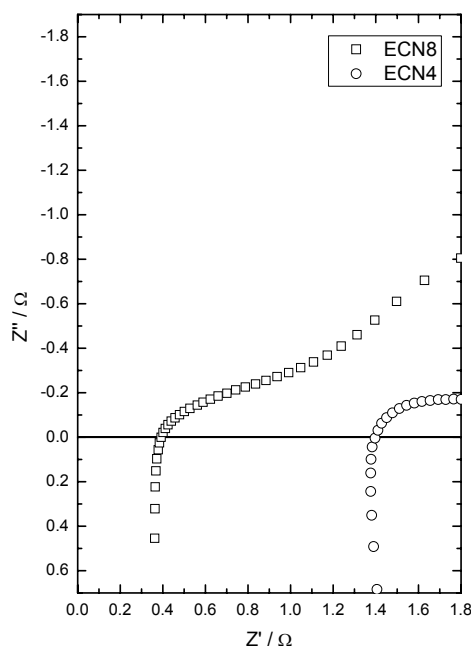
Figur 5.12 Arrhenius-plott. Logaritmen til  $R_s$  som funksjon av invers temperatur.

Fra Arrheniusplottet (Figur 5.12) kan det ses en ikke-lineær og konveks økning i impedans med synkende temperatur, noe som kan være et resultat av flere seriekoblede aktiverte prosesser i det aktuelle temperaturintervallet. Ved 800 °C er det ohmske impedansbidraget 1,41 Ω, mens det ved 450 °C er en impedans på 32 Ω. En funksjon, inneholdende to seriekoblede aktiverte prosesser, ble tilpasset den ohmske motstanden, slik den heltrukne linjen i Figur 5.12 viser. Aktiveringsenergier på 1 eV, ble funnet ved lave temperaturer mens en uaktivert prosess (tilpasset "aktiveringsenergi" lik 0,02 eV) ble funnet for de to prosessene.

### *Strømsamplers innvirkning på ohmsk impedans*

Det høyfrekvente bidraget til totalimpedansen ble målt for en (tilnærmet) identisk prøve, InDec8, med et Pt-nett som strømsamler i forhold til en punkt- og håndelektrode (se 4.2.2). Impedansmålingene ble gjort ved lik temperatur (800 °C) og gassammensetning som for InDec4.



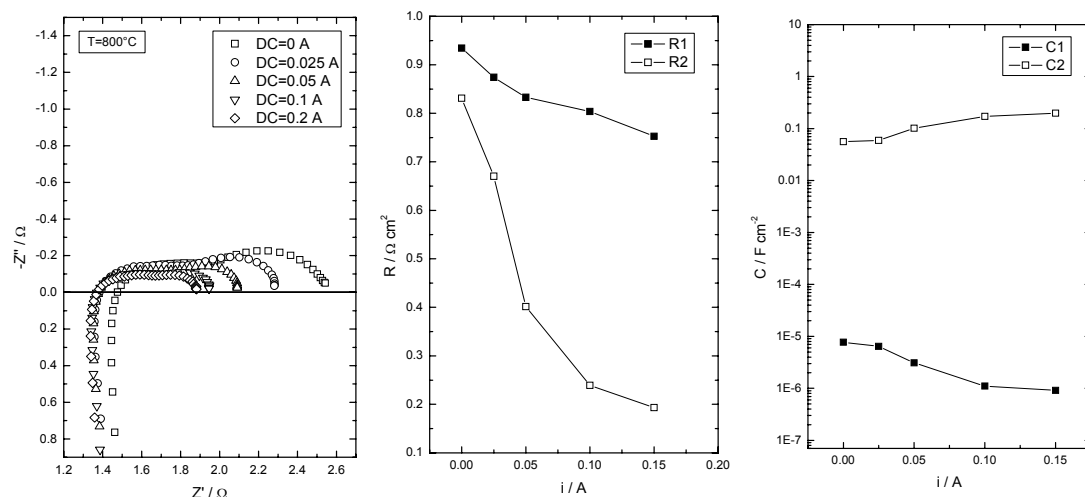


Figur 5.13 Impedansspekter for InDec4 (rød/sirkler) og InDec8 (svart/kvadrater).

Impedansspektrene (Figur 5.13) viser en betydelig endring ved høye frekvenser fra InDec4 til InDec8 på henholdsvis 1,40 og 0,37  $\Omega$ . Sammenligning av den totale impedansen for de to oppsettene, er lite nyttig da InDec8 ikke var tilstrekkelig forseglet, noe som påvirker de lavere frekvente bidragene betydelig.

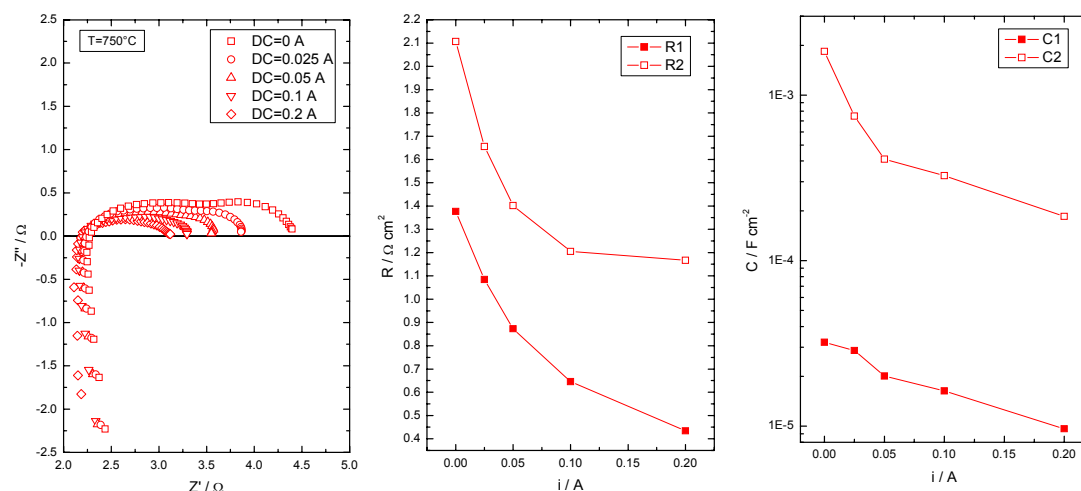
### 5.2.3 Impedansspektroskopi under polarisering

Impedansspektroskopi ble gjort under polarisering for å kunne se elektrodeprosessene som funksjon av trukket strøm. Polarisingen ble gjort galvanostatiske med DC-strømmene 0 A (OCV), 0,025 A, 0,05 A, 0,1 A og 0,2 A for temperaturer fra 800 °C til 550 °C. AC-signalet hadde en amplitude på 0,01 A. Gassammensetningene ble holdt konstante for alle polariseringene og temperaturene. Katodegassen var tørr luft ( $pO_2 = 0,209$  atm) og anodegassen var en fuktet blanding av hydrogen og argon ( $pH_2 = 0,384$  atm). Gassomsetningsimpedansen ble beregnet ved alle tilfellene og ble representert ved en motstand og et konstant faseelement i parallell (R3Q3) ved de laveste frekvensene. Gassomsetningsimpedansen hadde en liten innflyteles innflytelse da gasstrømningene var forholdsvis store. Figur 5.14 til Figur 5.18 viser impedansspektre under forskjellig bias, elektrodeprosessenes motstand og elektrodeprosessenes kapasitanter som funksjon av bias for de ulike temperaturene.



Figur 5.14 Impedansspektroskopi under elektroddepolarisering for 800 °C. a) Impedansspektrene ved forskjellig bias. b) Motstandene  $R1$  og  $R2$  som funksjon av bias. c) Kapasitansene  $C1$  og  $C2$  som funksjon av bias.

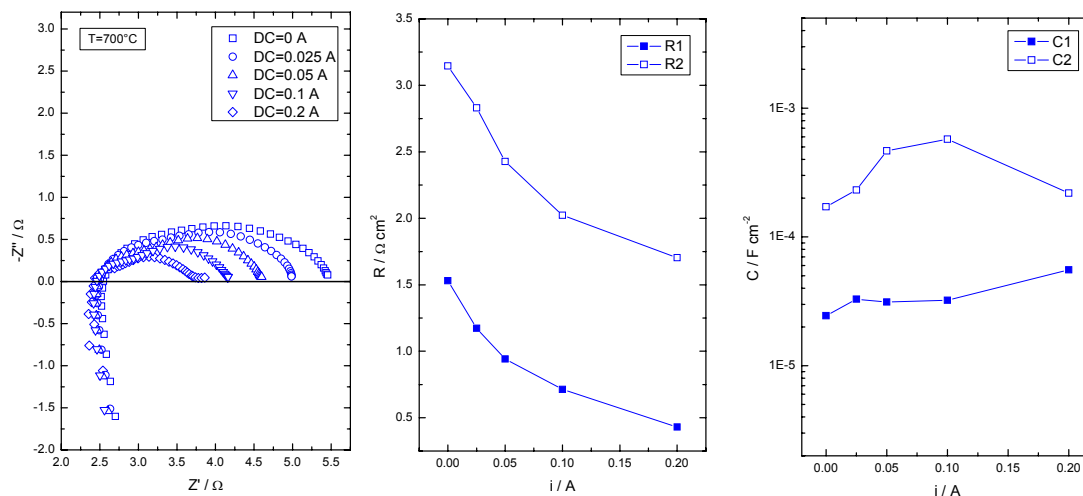
Figur 5.14a viser impedansspektrene ved forskjellige bias ved 800 °C. Det kan ses at andre halvsirkel ( $R2Q2$ ) minker betydelig med økende bias, mens første halvsirkel ( $R1Q1$ ) er mindre avhengig av bias. Dette gjenspeiler seg i Figur 5.14b som viser den reelle impedansen til de to elektrodprosessene som funksjon av bias. Kapasitansen for elektrodprosess 1 ( $C1$ ) var i størrelsesorden  $10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ , mens kapasitansen for elektrodprosess 2 ( $C2$ ) var fra  $10^{-1}$  til  $10^{-2} \text{ F cm}^{-2}$  (se Figur 5.14c).



Figur 5.15 Impedansspektroskopi under elektroddepolarisering for 750 °C. a) Impedansspektrene ved forskjellig bias. b) Motstandene  $R1$  og  $R2$  som funksjon av bias. c) Kapasitansene  $C1$  og  $C2$  som funksjon av bias.

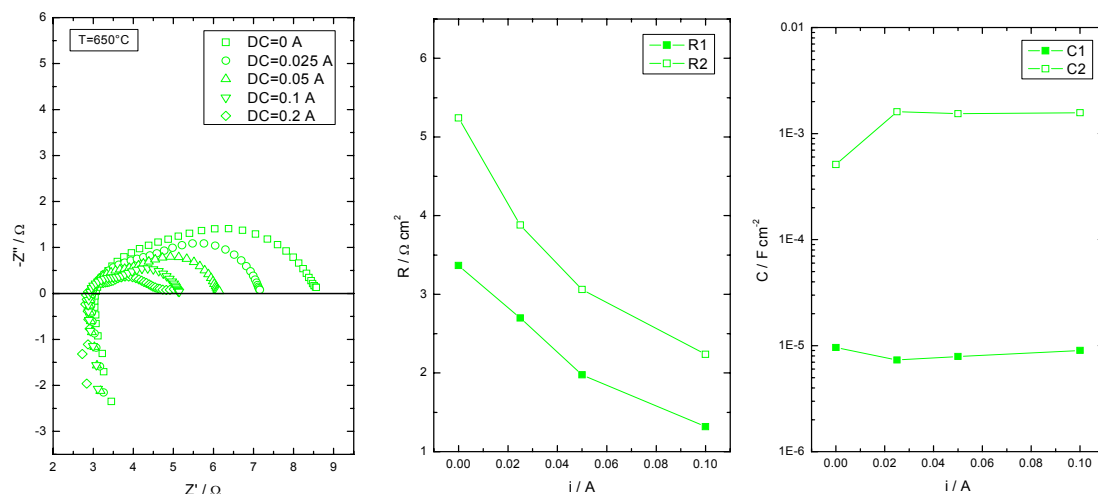
Figur 5.15a viser spektrenes utvikling ved økende bias ved 750 °C. Det kan ses en markant avhengighet av bias for motstanden i begge elektrodprosessene i Figur

5.15b. De to prosessenes kapasitans viste en noe synkende trend mhp. bias og var i størrelsesorden  $C1 \sim 10^{-5}$  og  $C2 \sim 10^{-4}$ .



Figur 5.16 Impedansspektroskopi under elektrodepolarisering for  $700^{\circ}\text{C}$ . a) Impedansspektrene ved forskjellig bias. b) Motstandene  $R1$  og  $R2$  som funksjon av bias. c) Kapasitansene  $C1$  og  $C2$  som funksjon av bias.

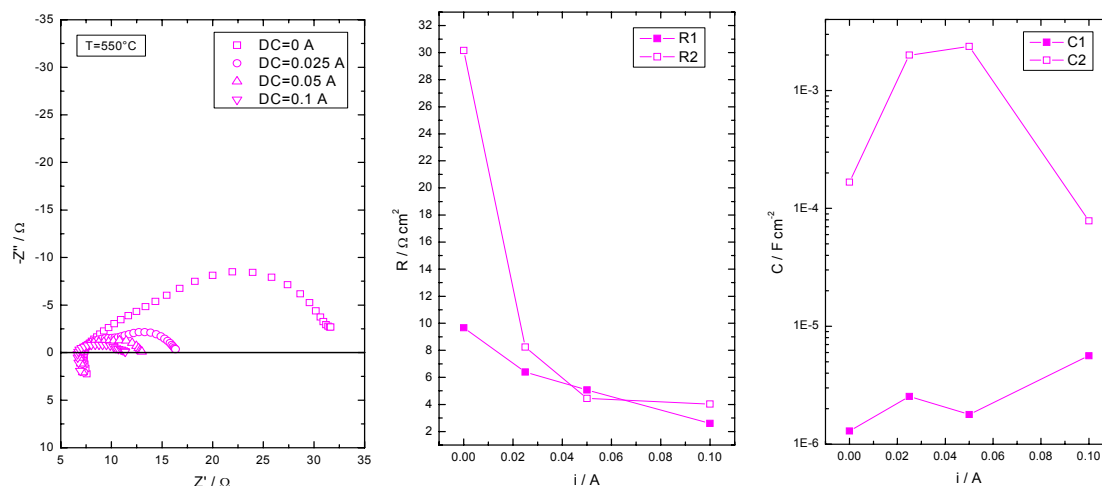
Figur 5.16 viser spektrene ved  $700^{\circ}\text{C}$ . Elektrodeprosessene viste en tilnærmet lik utvikling som ved  $750^{\circ}\text{C}$ . Kapasitansene for elektrodeprosessene var i samme størrelsesorden som ved  $750^{\circ}\text{C}$  ( $C1 \sim 10^{-5}$  og  $C2 \sim 10^{-4}$ ).



Figur 5.17 Impedansspektroskopi under elektrodepolarisering for  $650^{\circ}\text{C}$ . a) Impedansspektrene ved forskjellig bias. b) Motstandene  $R1$  og  $R2$  som funksjon av bias. c) Kapasitansene  $C1$  og  $C2$  som funksjon av bias.

Figur 5.17 viser målingene gjort ved  $650^{\circ}\text{C}$ . Elektrodeprosessenes biasavhengighet er forholdsvis lik som ved de to ovennevnte temperaturer ( $750$  og  $700^{\circ}\text{C}$ ).

Kapasitansene var forholdsvis konstante og var i størrelsesorden  $C1 \sim 10^{-5}$  og  $C2 \sim 10^{-3} \text{ F cm}^{-2}$ .

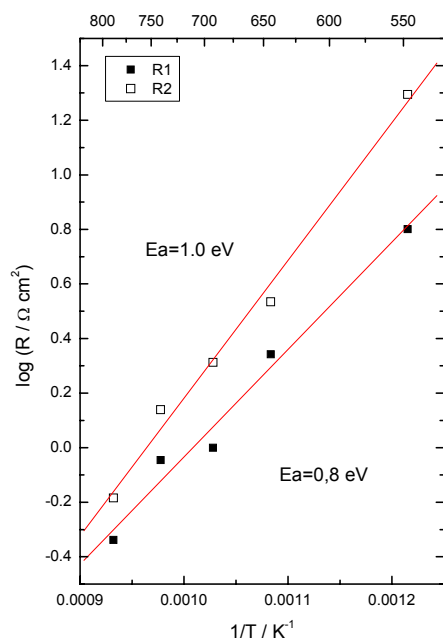


Figur 5.18 Impedansspektroskopi under elektroddepolarisering for 550 °C. a) Impedansspektrene ved forskjellig bias. b) Motstandene  $R1$  og  $R2$  som funksjon av bias. c) Kapasitansene  $C1$  og  $C2$  som funksjon av bias.

Ved 550 °C viser andre halvsirkel ( $R1Q1$ ) en større avhengighet til bias enn første halvsirkel ( $R2Q2$ ). Kapasitansene for elektroddeprosess 1 var i størrelsesorden  $10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ . Elektroddeprosess 2 varierte noe mer og lå i området fra  $10^{-3}$  til  $10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ .

For impedansspektrene ved temperaturene 700 og 650 °C og en bias på 0,2 A, (se Figur 5.16 og Figur 5.17) kan det ses starten på en ny halvsirkel ved lave frekvenser. Denne er ikke behandlet her, men vil bli diskutert senere (se 6.2.1).

Impedansspektroskopi ved åpen celledspenning ble gjort i det samme temperaturintervallet og ved samme gassammensetning som over. Figur 5.19 viser et Arrhenius-plott for de to elektroddeprosessene.



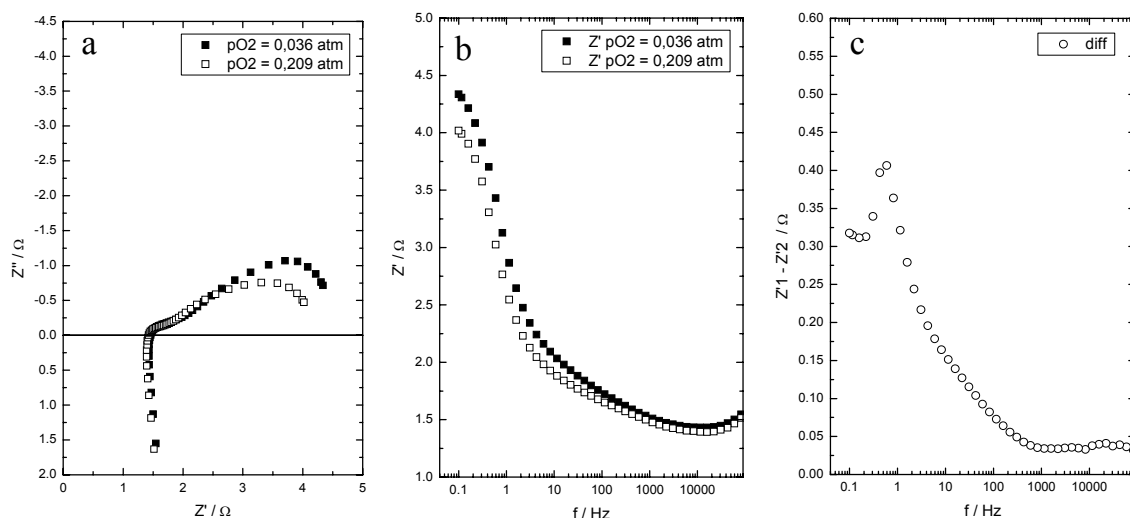
Figur 5.19 Arrhenius-plott for de to elektrodereaksjonene. R1 (lukkede symboler), R2 (åpne symboler), linjer symboliserer de lineære tilpassningene.

Begge elektrodeprosessene viser en tilnærmet lineær oppførsel i Arrheniusplottet. Aktiveringsenergiene prosessene R1 og R2 ble utregnet i følge ligning 2.29 til henholdsvis  $E_{a,R1} = 0,8 \text{ eV}$  og  $E_{a,R2} = 1,0 \text{ eV}$ . De preeksponentielle faktorene for elektrodeprosess 1 og 2 var henholdsvis  $R_1^0 = 1,38 \cdot 10^{-5}$  og  $R_2^0 = 1,07 \cdot 10^{-4}$ .

## 5.2.4 Katodisk og anodisk gassammensetning

### Katodisk oksygenavhengighet

Endringer i oksygenpartialtrykket på katodesiden, ble variert for å se impedansspekterets oksygenavhengighet. Figur 5.20a viser imaginær impedans,  $Z''$ , som funksjon av reell impedans,  $Z'$ , for to forskjellige  $p\text{O}_2$  på katodesiden ved 800 °C. Gassammensetningen på katoden ble holdt konstant, og var fuktet Harmix. Figur 5.20b viser reell impedans,  $Z'$ , mot frekvens,  $f$ , for de to samme oksygenpartialtrykkene, mens Figur 5.20c viser differansen mellom de to reelle impedansene som funksjon av frekvens.

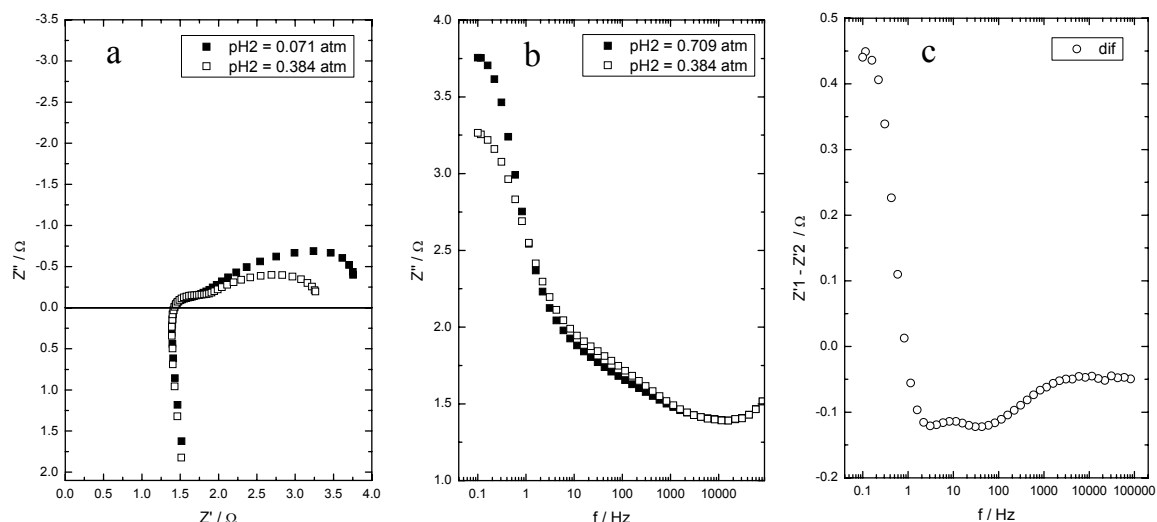


Figur 5.20 Sammeligning av  $pO_2 = 0,036 \text{ atm}$  (fylte symboler) og  $0,209 \text{ atm}$  (åpne symboler). a) Impedansspekter ved to forskjellige oksygenpartialtrykkene. b) Reell impedans som funksjon av log frekvens. c) Differansen mellom oksygenpartialtrykkene som funksjon av log frekvens.

De to gassblandingerne hadde  $pO_2 = 0,036 \text{ atm}$  og  $pO_2 = 0,209 \text{ atm}$ . Figur 5.20b viser en tilnærmet overlapping for frekvenser større enn 600 Hz, noe som kan ses ved en konstant og liten differanse i Figur 5.20c. For frekvenser fra ca. 600 Hz til ca. 1 Hz, viser Figur 5.20c en relativ endring i differansen mellom de reelle impedansbidragene. For de laveste målte frekvensene, fra 1 Hz til 0,1 Hz, er differansen mellom de to målingene tilnærmet konstant.

### Anodisk hydrogenavhengighet

Impedansspektroskopi ble gjort ved varierende hydrogenpartialtrykk på anodesiden for å se brenselcellens hydrogenavhengighet. Luft ble tilført katodesiden ved begge målingene. En fuktet blanding av hydrogen og argon ble ført til anodekammeret. Hydrogenavhengigheten ble gjort ved  $800^\circ\text{C}$ .

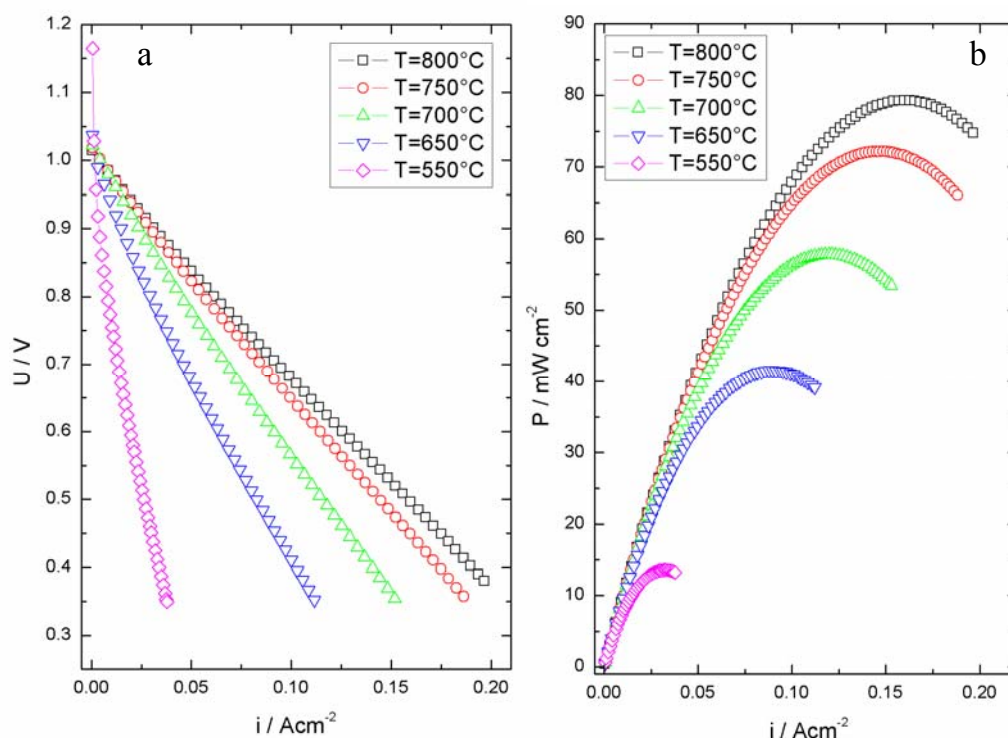


Figur 5.21 Sammenligning av  $pH_2 = 0,071$  atm (fylte symboler) og  $0,384$  atm (åpne symboler). a) Impedansspekter ved to forskjellige hydrogenpartialtrykkene. b) Bode-plott. Reell impedans som funksjon av log frekvens. c) Differansen mellom oksygenpartialtrykkene som funksjon av log frekvens.

Figur 5.21a viser impedansspektrenes imaginære impedans som funksjon av den reelle impedansen. Dette ved  $pH_2 = 0,070$  atm og  $pH_2 = 0,348$  atm. Figur 5.21b viser de to målingenes reelle impedans mot frekvens, mens Figur 5.21c illustrerer differansen mellom de to målingenes reelle impedans mot frekvens. Fra Figur 5.21b kan det ses en endring i differansen fra 3 kHz til 100 Hz. Fra 100 Hz til 2 Hz er det en tilnærmet konstant differanse. En relativ endring i differansen kan igjen ses fra ca 2 Hz til 0,1 Hz.

### 5.3 Strøm-spenningsmålinger (DC)

Det ble målt strøm-spenningskarakteristikker ved konstant gassammensetning ved flere temperaturer, for å se hvilken avhengighet systemets totale ytelse hadde til temperaturen. Målingene ble gjort i galvanostatisk modus fra 0 A til en strøm tilsvarende ca 0,3 V.

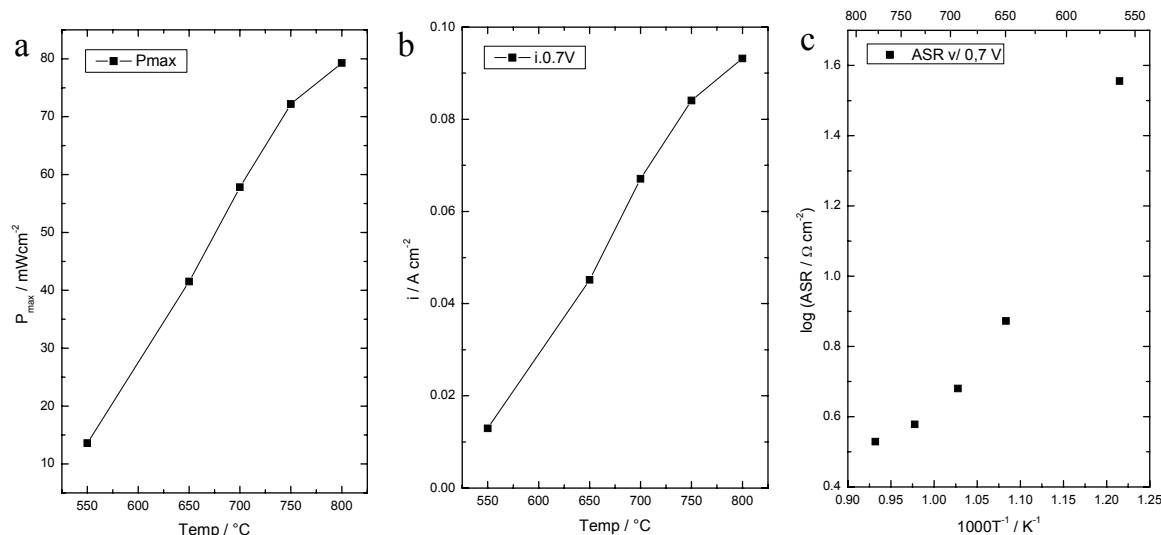


Figur 5.22 Strøm-spenningskarakteristikk. a) Spenning som funksjon av strømtetthet for temperaturer fra  $800^{\circ}C$  til  $550^{\circ}C$ . b) Effekt som funksjon av strømtetthet i det samme temperaturintervallet.

Gassammensetningen på anodesiden var en fuktet blanding av  $0,38$  atm hydrogen fortynnet i argon. På katodesiden var gassammensetningen  $0,21$  atm oksygen i argon. Strømningshastighetene på anodesiden var på  $0,7$  l/time og  $2,2$  l/h på katodesiden. Dette var konstant og gasstrømning på anode og katode ved de forskjellige temperaturer. De to presiserte strømningshastighetene er ikke valgt ut i fra støkiometriske hensyn til den elektrokjemiske reaksjonen, men for å kompensere en lekkasje mellom de to kamrene, basert på høyest målte OCP / nærmest teoretisk OCP (omtalt mer spesifikt i eksperimentelt). Temperaturen ble variert fra  $550^{\circ}C$  til  $800^{\circ}C$ . Både strømspenningskarakteristikken og grafen over effekt mot strømtetthet viser klar temperaturavhengighet. Strømtetthet ved avsluttet måling på ca  $350$  mV økte (også) med temperaturen. Gjennom måleserien er det en endring av strømspenningskurvenes form. Ved temperaturer  $550$  og  $650^{\circ}C$ , er det en konkav form på strømspenningskurvene ved lave strømtettheter, noe som er tilnærmet helt fraværende ved høyere temperaturer. Denne er ikke-dominerende ved høyere temperaturer. Ved de høyeste strømtetthetene er det en konveks form på strømspenningskarakteristikken.



Figur 5.23 under viser maksimal effekttetthet som en funksjon av temperatur, strømtettheten ved 0,7 V og arealspesifikk motstand (ASR) ved de ulike temperaturene.



Figur 5.23 a) Maksimal effekttetthet som funksjon av temperatur. b) Strømtetthet ved 0,7 V som funksjon av temperatur. c) Areal spesifikk motstand mot invers temperatur.

Fra Figur 5.23a og b kan det ses at den maksimale effekttettheten,  $P_{\max}$ , og strømtettheten ved 0,7V, viser en tilnærmet lineær økning med temperaturen opp til 750  $^{\circ}\text{C}$ . Målingene viser en mindre økning fra 750 til 800  $^{\circ}\text{C}$  enn fra 700 til 750  $^{\circ}\text{C}$ .

Effekttetthet og strømspenningskurver er avhengige av brensel sammensetningen og polariseringen av elektroden [10]. Figur 5.23c viser arealspesifikk motstand, ASR, mot invers temperatur. ASR ble beregnet ut fra åpen celledspenning og strømspenningskarakteristikken (se lign 2.67).

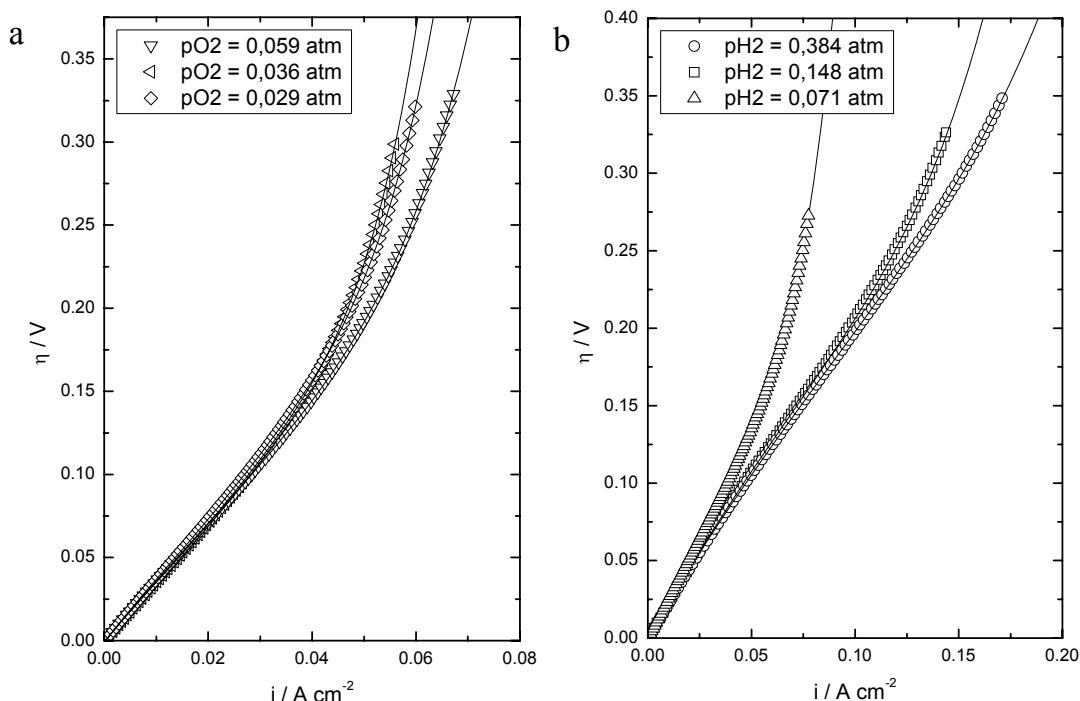
### 5.3.1 Overpotensialer

Ved strømspenningskarakteristikk vil grafens stigningstall avspeile cellens totale resistans i et gitt strøm- eller spenningsintervall. For å kunne gjennomføre en spesifikk karakteristikk av brenselcellens elektroder må dette bidraget skilles fra den totale impedansen. Ideelt sett ville det vært fordelaktig å gjennomføre 3-punktsmålinger med referanse elektrode.

All elektrodekarakterisering i denne oppgaven ble basert på 2-punktsmålinger. Elektrodebidraget er hentet med viten om at responstiden til elektroderelaterte impedanser er lengre enn for det som tradisjonelt er bulk og korngrenser (elektrolytten)[57]. Matematiske beregninger basert på etablert teori og litteratur er benyttet for å kunne skille mellom bidrag fra elektrode og elektrolytt. All elektrodekarakterisering er korrigert for lekkasje (se 2.6), gassomsetningsimpedans (se 3.2 og appendiks) og ohmsk impedans (se 2.2) da dette ikke kan regnes som elektrodeprosesser.

### *Elektrodeparameternes $pO_2$ og $pH_2$ avhengighet*

Med utgangspunkt i strøm- overpotensialskarakteristikker, ble elektrodens spenningsfall målt/beregnet ved både varierende  $pO_2$  på katodesiden og  $pH_2$  på anodesiden. Ved varierende  $pO_2$  ble en varierende blanding av luft og argon ført til katodesiden mens fuktet Harmix ble ført til anodesiden. Ved varierende  $pH_2$ , ble en varierende blanding av fuktet hydrogen og argon ført til anodekammeret, mens katodekammeret ble tilført luft. Strømmen ble trukket til en slik verdi at den tilsvarende cellespenningen var tilnærmet halvparten av åpen cellespenning.



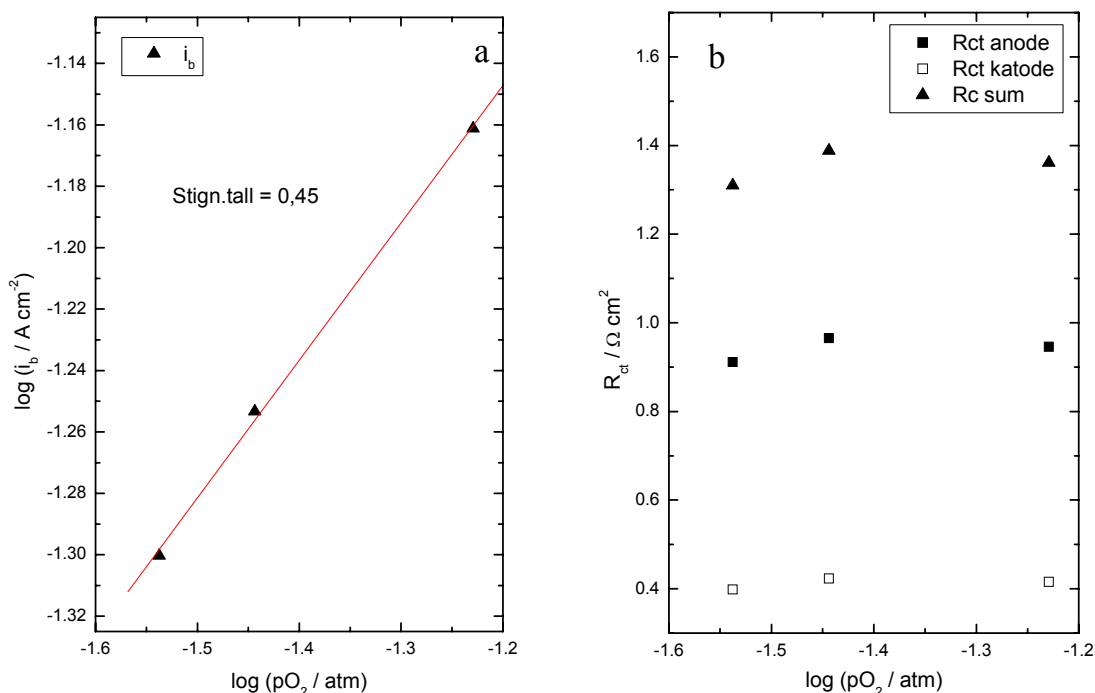
Figur 5.24 Strøm-overpotensialskarakteristikk. Strømtetthet som funksjon av overpotensial. a) Oksygenavhengighet. b) Hydrogenavhengighet.

En gassblanding av luft og argon ble ført til katodesiden, mens anodesidens gassammensetning ble holdt konstant. Oksygenpartialtrykket ble variert fra 0,03 atm til 0,06 atm tørr oksygen.

Strømtetthet-overpotensialskarakteristikkene ved varierende  $pO_2$  viser en liten og tilnærmet lineær form ved lave strømtettheter, mens en konveks form ved høyere strømtettheter. Kurvens konvekse form kommer inn ved lavere strømtetthet for lave  $pO_2$  enn for høye  $pO_2$ .

$$\eta = \frac{kT}{4q} \ln \left( \left( \sqrt{pO_2^{katode}} - C_n \cdot i \right)^2 \right) + \frac{kT}{2q\alpha^{katode}} \arcsin h \left( \frac{i}{2i_0^{katode}} \right) + \frac{kT}{2q\alpha^{anode}} \arcsin h \left( \frac{i}{2i_0^{anode}} \right)$$

fra Riess et al. [35, 36], som beskriver elektrodens strømtetthet-speningskarakteristikk for ladningsoverføring og massetransport, ble tilpasset de forskjellige partial trykkene. Elektrodene ble karakterisert ved ladningsoverføringskoeffisient,  $\alpha^{anode}$  og  $\alpha^{katode}$ , utvekslingsstrømtetthet,  $i_0^{anode}$  og  $i_0^{katode}$  og begrensende strømtetthet,  $i_b$ . Det ble kun observert *en* begrensende strømtetthet, og diffusjonsparameteren,  $C$ , ble dermed tilpasset slik at  $i_b^{anode} = i_b^{katode} = i_b^{observert}$ . Figur 5.25 under viser de tilpassede elektrodeparameterne som funksjon av  $pO_2$ .

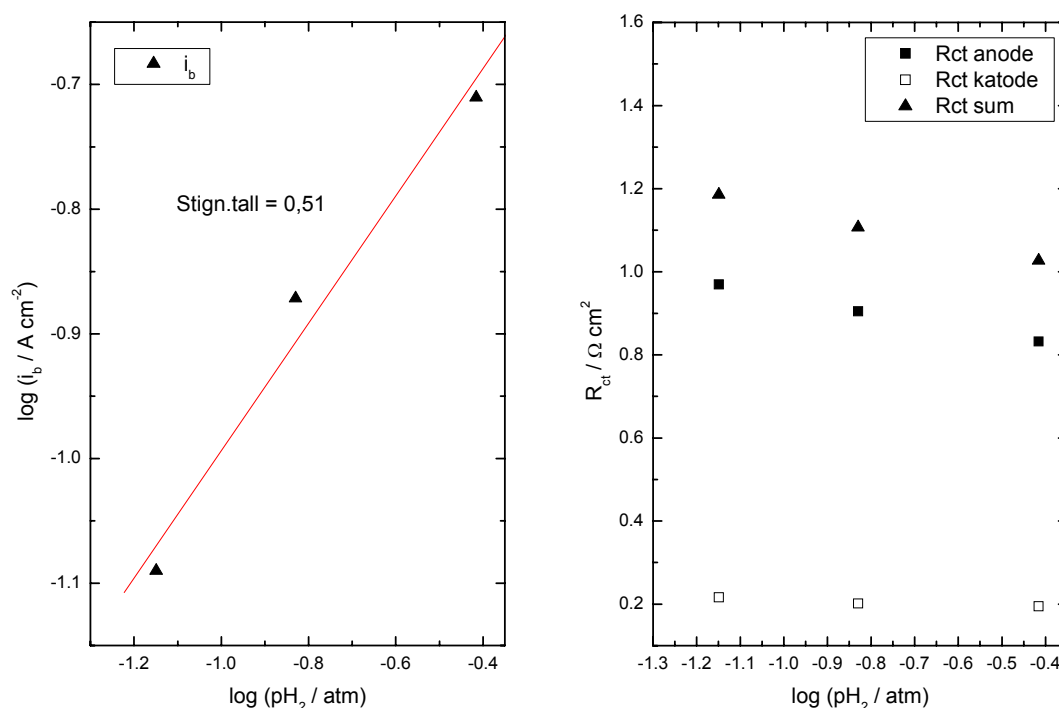


Figur 5.25 Elektrodeparameternes oksygenpartialtrykkavhengighet. a) Begrensende strømtetthet,  $i_b$ , som funksjon av logaritmen til  $pO_2$ . b) Utvekslingsstrømtettheten,  $i_0$ , uttrykt ved ladningsoverføringsmotstanden,  $R_{ct}$ , mot logaritmen til  $pO_2$ .

Det kan observeres en tilnærmet lineær økning av den begrensende strømtettheten mot  $\log(pO_2)$  gjennom hele det målte oksygenpartialtrykkområdet. Den begrensende strømtettheten varierte fra 0,050 til 0,069  $\text{A cm}^{-2}$ , med et stigningstall lik 0,45. Det viste seg at ladningsoverføringskoeffisienten,  $\alpha^{\text{anode}}$  og  $\alpha^{\text{katode}}$ , holdt seg tilnærmet uendret gjennom hele det målte  $pO_2$  området. Ladningsoverføringskoeffisienten var lik  $0,50 \pm 0,01$  og  $0,21 \pm 0,01$  for henholdsvis katoden og anoden. De katodiske og anodiske utvekslingsstrømtetthetene,  $i_0^{\text{katode}}$  og  $i_0^{\text{anode}}$ , viste seg å være tilnærmet uavhengige av  $pO_2$  og ble uttrykt ved ladningsoverføringsmotstand,  $R_{ct}$ . Den anodiske ladningsoverføringsmotstanden,  $R_{ct}^{\text{anode}}$ , ble funnet til å være større enn den katodiske,  $R_{ct}^{\text{katode}}$ , med verdier på henholdsvis ca 0,95  $\Omega \text{ cm}^2$  og ca 0,41  $\Omega \text{ cm}^2$  i det målte oksygenpartialtrykkområdet, ved 800 °C.

Strømtetthet-overpotensialskarakteristikk for elektrodene ble også gjort ved varierende  $pH_2$  ved anodesiden og konstant  $pO_2$  på katodesiden. For å oppnå de ønskede partialtrykkene av hydrogen ble en fuktet gassblanding av hydrogen og

argon tilført anodekammeret. Hydrogenpartialtrykket ble variert fra 0,07 til 0,38 atm, mens  $pO_2$  på katodesiden ble holdt konstant lik 0,21 atm. Strømtetthets-overpotensialskarakteristikkene ved varierende  $pH_2$  (Figur 5.24) viser både en lineær og en konveks respons til trukket strøm ved henholdsvis ”medium” og høye strømtettheter. Ved lave overpotensialer viser karakteristikkene for varierende  $pH_2$  en konkav form, noe som er tilnærmet fraværende eller minimal for karakteristikkene ved varierende  $pO_2$ . (Merk at oksygen- og hydrogenpartialtrykket er forskjellig i de to måleseriene.)



Figur 5.26 Elektrodeparameterne hydrogenpartialtrykkavhengighet. a) Begrensende strømtetthet som funksjon av logaritmen til  $pH_2$ . b) Ladningsoverføringskoeffisienten mot  $\log pH_2$ . c) Utvekslingsstrømtettheten mot  $\log pH_2$ .

Figur 5.26 viser de kurvetilpassede elektrodeparameterne ved varierende  $pH_2$  på anodesiden. Den begrensende strømtettheten økte fra 0,081 til 0,195  $A \text{ cm}^{-2}$ , med økende  $pH_2$ . Fra Figur 5.26a kan det ses en  $pH_2$ -avhengighet tilnærmet lik 0,51 i det målte hydrogenpartialtrykkområdet. Ladningsoverføringskoeffisienten var tilnærmet konstant for de målte hydrogenpartialtrykkene. Ladningsoverføringskoeffisientene ble funnet til  $\alpha^{\text{anode}} = 0,27 \pm 0,03$  og  $\alpha^{\text{katode}} = 0,65 \pm 0,05$ .

Den anodiske ladningsoverføringsresistansen,  $R_{ct}^{anode}$ , ble funnet til å synke noe ved økende hydrogenpartialtrykk, mens den katodiske var tilnærmet konstant. Tabell 5.1 viser de kurvetilpassede verdiene ved de forskjellige  $pH_2$  og  $pO_2$  ved 800 °C.

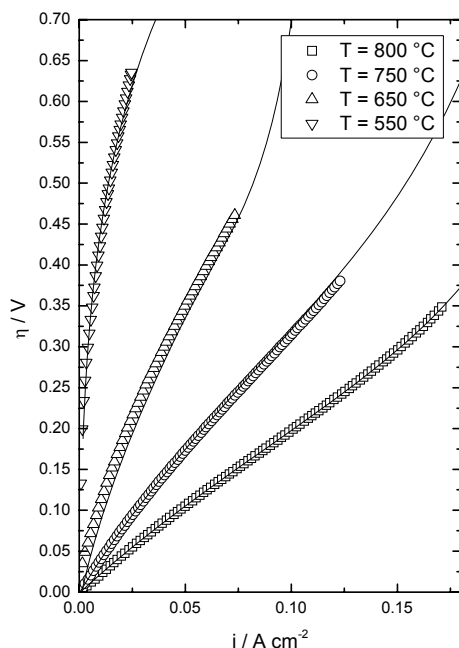
*Tabell 5.1 Tilpassede elektrodeparametere ved de ulike gasspartialtrykkene.*

$pO_2^{katode}$	$pH_2^{anode}$	$pH_2O^{anode}$	$\alpha^{anode}$	$\alpha^{katode}$	$R_{ct}^{anode}$	$R_{ct}^{katode}$	$R_{ct}^{sum}$	$i_b$	ASR
0,029	0,0475	0,0302	0,21	0,51	0,912	0,398	1,310	0,050	5,48
0,036	0,0475	0,0326	0,21	0,50	0,965	0,423	1,388	0,056	5,44
0,059	0,0475	0,0254	0,21	0,50	0,946	0,415	1,361	0,069	5,17
0,209	0,0709	0,0574	0,29	0,60	0,969	0,216	1,186	0,081	4,21
0,209	0,148	0,0508	0,28	0,69	0,905	0,202	1,107	0,135	3,49
0,209	0,384	0,0749	0,26	0,69	0,832	0,195	1,027	0,195	3,46

Verdiene for ladningsoverføringsresistansen,  $R_{ct}$  i Tabell 5.1, viser en synkende trend ved både økende  $pH_2^{anode}$  og  $pO_2^{katode}$ . Den arealspesifikke resistansen, ASR, ble beregnet ved en spenning på 0,7 V.

### *Elektrodeparameternes temperaturavhengighet*

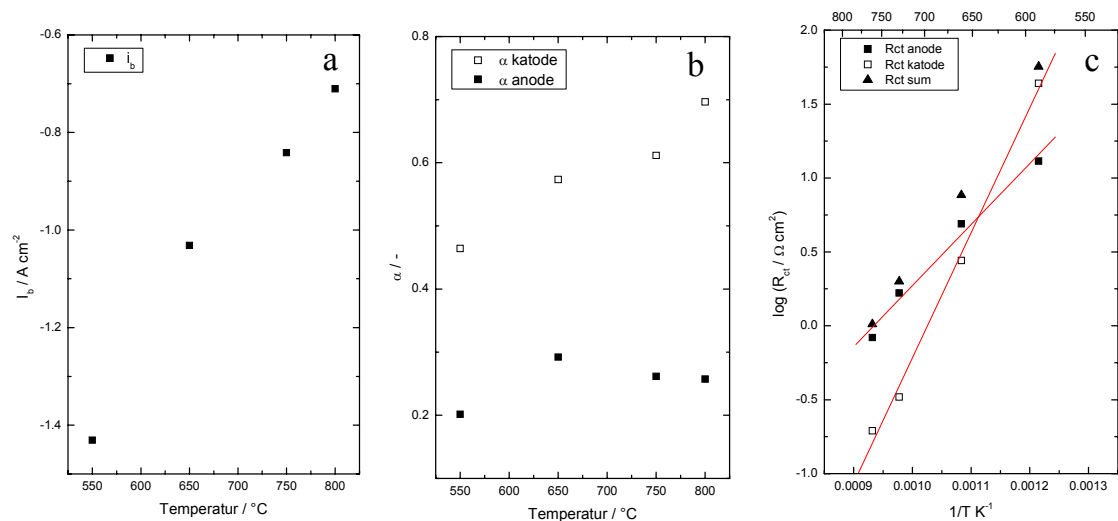
Temperaturen ble variert fra 550 til 800 °C for å undersøke de kinetiske elektrodeparameternes temperaturavhengighet. Gassammensetningen ved både anode- og katodesiden ble holdt konstant for alle temperaturene. Anodegassen var en fuktet blanding av 0,384 atm hydrogen og resten argon. Katoden ble tilført tørr luft. Strømtetthet-overpotensialskarakteristikken ble tilpasset samme ligning som ved forskjellig gassammensetning og karakterisert ved de samme elektrodeparametere. Figur 5.27 viser strømtetthet-overpotensialskarakteristikk for temperaturer mellom 550 og 800 °C.



Figur 5.27 Strømtetthet-overpotensialskarakteristikk for temperaturene fra 550 til 800 °C. Overpotensial som funksjon av strømtetthet.

Resultatene viser en økende følsomhet for strømmen som trekkes, med hensyn på strømtetthet, med synkende temperatur. En endring i kurvenes form kan ses ved endring i temperatur. Karakteristikkene ved 550 og 650 °C viser dominerende konveks form. Ved 800 °C viser kurven en konkav form ved lave overpotensialer og går over i en konveks form ved de høyeste overpotensialene.

Elektrodeparameterne fra kurvetilpassningen vises som funksjon av temperatur i Figur 5.28.



Figur 5.28 Elektrodeparametere som funksjon av temperatur. a) Begrensende strømtetthet. b) Arrhenius-plott. Ladningsoverføringsresistans som funksjon av invers temperatur.

Figur 5.28 viser temperaturens innvirkning på de kinetiske elektrodeparametere. Den begrensende strømtettheten,  $i_b$ , viser en økende trend fra 550  $^{\circ}\text{C}$  og  $0,037 \text{ A cm}^{-1}$  til 800  $^{\circ}\text{C}$  og  $0,195 \text{ A cm}^{-1}$ . Ved de laveste temperaturene ble det ikke observert noen begrensende strømtetthet og de rapporterte verdiene ved lave temperaturer er derfor usikre/urealistiske. Ladningsoverføringsresistansen for anoden og katoden viste henholdsvis aktiveringsenergi på 0,82 eV og 1,68 eV. Elektrodeparametere ved de ulike temperaturene er vist i Tabell 5.2.

Tabell 5.2 Elektrodeparametere ved de ulike temperaturene.

Temp	$\alpha^{\text{katode}}$	$\alpha^{\text{anode}}$	$R_{ct}^{\text{katode}}$	$R_{ct}^{\text{anode}}$	$R_{ct}^{\text{sum}}$	$i_b$	ASR
800	0,69	0,26	0,194	0,832	1,027	0,195	3,46
750	0,62	0,26	0,329	1,666	1,995	0,144	5,75
650	0,57	0,29	2,768	4,897	7,666	(0,094)	10,80
550	0,46	0,20	13,015	43,644	56,669	(0,037)	39,01

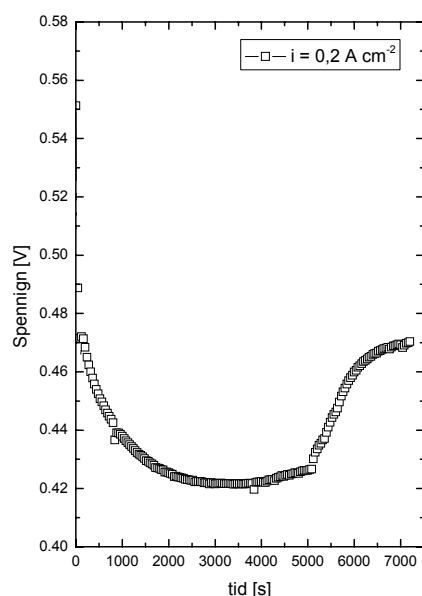
Ladningsoverføringsresistansen viser en markant økning med synkende temperatur. Ladningsoverføringsresistansen andel av brenselcellens totale resistans øker også ved synkende temperatur. Ved 550  $^{\circ}\text{C}$  er ladningsoverføringsmotstanden større enn den totale arealspesifikke motstanden. Dette er et resultat av en noe ukritisk



kurvetilpasning, da stigningstallet til strøm-overpotensialkarakteristikken ved disse verdiene gir store utslag på den rapporterte motstanden.

## 5.4 Elektrodeaktivering

En konstant strømtetthet på  $0,2 \text{ A cm}^{-2}$  ble trukket over en periode på ca to timer, mens cellespenningen ble målt som funksjon av tid, for om mulig å observere elektrodeaktivering. Figur 5.29 viser cellespenningsutviklingen som funksjon av tid, i sekunder. Målingene ble gjort under konstante gassbetingelser og en temperatur på  $750^\circ\text{C}$ .



*Figur 5.29 Elektrodeaktivering. Spennning som funksjon av tid, ved konstant strømtrekk lik  $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ .*

Fra Figur 5.29 kan det sees en rask reduksjon i cellespenning fra åpen cellespenning. Etter de første ca 30 min etter startet strømtrekk, har cellespenningen flatet ut til en spenning på ca 0,42 V. Etter ca 85 min er det en markant økning i den målte cellespenningen opp til ca 0,48 V, hvor spenningen planer ut med hensyn på tid. Målingene ble avsluttet etter ca 7000 sekunder, og videre elektrodeaktivering ble derfor ikke observert.

## 5.5 Aktivt reaksjonsareal

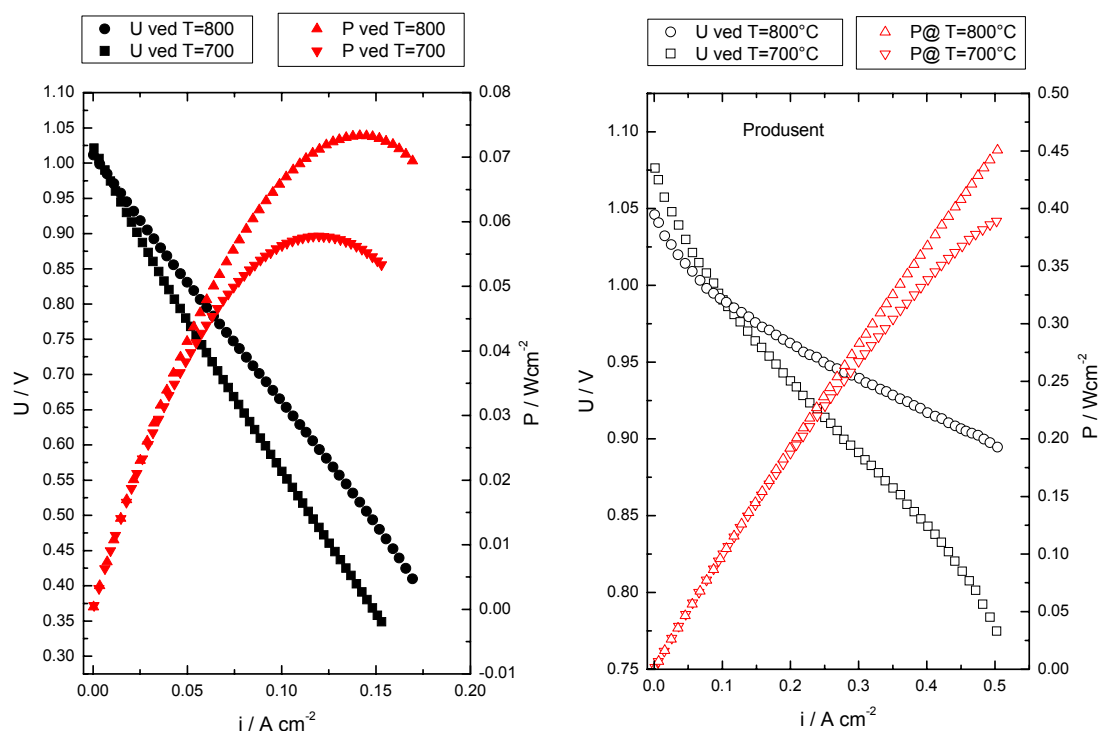
Det ble gjennomført mikroskopi og enkle elektriske målinger av elektrodens overflate for å om mulig kunne avgjøre hvor stor del av det totale elektrodearealet som har vært aktivt.

Mikroskopi av en celle etter drift, ble gjort flere steder på elektrodens overflate for å, om mulig, kunne skille mellom aktive og ikke-aktive områder. Det ble særlig lagt vekt på katoden da denne hadde visuelle misfarginger og noen sprekker. Det kunne imidlertid ikke bevises noen nevneverdig forskjellig i mikrostruktur ved de ulike områdene. Anslag av katodens overflatemotstand ble gjort med et multimeter. Det viste seg at visse deler av katodens overflate ikke ledet. Dette området hadde en tilnærmet sirkulær form med en diameter på 4,7 mm. Det kunne ikke bevises at deler av katoden hadde vært ikke-ledende under selve målingene. Katodens totale areal på  $1,53 \text{ cm}^2$  ble derfor benyttet i alle beregninger.

## 6. Diskusjon

### 6.1 Ohmsk motstand / Systemkarakterisering

Strøm-spenningsmålinger av brenselcellen ble gjort for flere temperaturer (se 5.3). Lignende målinger av en tilsvarende brenselcelle er også gjennomført hos leverandøren av cellene. Figur 6.1 viser strømtetthet- og effekttetthet-spenningskarakteristikk for cellen testet i denne oppgaven og fra produsenten (InDec).



Figur 6.1 Strøm-spenningsmålinger. Venstre: Målinger gjort i denne oppgaven. Høyre: Målinger gjort hos produsent (InDec). Sirkler og kvadrater er spenning som funksjon av strømtetthet for 800 °C og 700 °C. Rektangler opp og ned er effekttetthet som funksjon av strømtetthet for de to samme temperaturene. Åpne symboler indikerer målinger hos produsent, mens lukkede symboler er målinger fra denne oppgaven.

Gassammensetningene var luft på katodesiden for begge cellene, mens anodegassen var 0,40 atm fuktet  $\text{H}_2$  i dette arbeidet og ren fuktet  $\text{H}_2$  i målingene fra produsenten. Størrelsen på de to cellene var noe forskjellig, men kompensert for da karakteristikene er som funksjon av strømtetthet. Ni-nett og Pt-nett ble brukt til

strømsamlere ved måleoppsettet hos produsenten. Brenselcellene var av same type (ASE2) og fra samme produsent, noe som i utgangspunktet skulle gjort karakteriseringene sammenlignbare. Det kan sees en stor forskjell i både ytelse og kurveform fra de to brenselcellene. Absoluttverdien av stigningstallet, som indikerer brenselcellen resistans, er langt høyere for cellen karakterisert i denne oppgave, enn hos produsenten. Dette indikerer at sammenlignbare brenselceller testet ved ulike oppsett på ulike laboratorier kan gi totalt forskjellige karakteristikker. En avbøyning (konkav form) mot begrensende strømtetthet kan ses for produsentens celle ved 700 °C og 0,5 A cm<sup>-2</sup> og 0,775 V, mens brenselcellen karakterisert her aldri når slike strømtettheter selv ved betydelig lavere spenninger. Dette er ikke et resultat av det noe lavere hydrogenpartialtrykket (ren H<sub>2</sub> mot 0,4 atm p<sub>H<sub>2</sub></sub>) da karakteriseringen gjort her ved lavere p<sub>H<sub>2</sub></sub>, ikke viser indikasjon til transportbegrensninger i det aktuelle strømtetthetsområdet. Mens produsentens karakterisering viser indikasjoner til aktiveringsprosesser (Butler-Volmer-oppførsel), ohmsk motstand og transportbegrensninger, særlig ved 700 °C, viser karakteristikken gjort her et tilnærmet lineært forhold mellom spenning og trukket strøm. Det lineære forholdet mellom strøm og spenning, samt et høyt stigningstall indikerer et dominerende *ohmsk* bidrag ved karakteriseringen av brenselcellen gjort i denne oppgaven i forhold til karakteriseringen gjort hos produsenten. At det ohmske bidraget er mindre hos produsenten ved karakterisering av tilnærmet like brenselceller, indikerer også at majoriteten av de ohmske bidragene kommer fra oppsettet og ikke fra selve brenselcellen.

Den ohmske impedansen ble funnet ved impedansspektroskopi (5.2.2). Det ohmske bidraget ble målt ved konstante gassammensetninger som funksjon av temperatur fra 450 °C til 800 °C. Ved representasjon av den ohmske motstanden i et Arrhenius-plott ble det funnet en ikke-lineær avhengighet til invers temperatur. Det ble funnet en aktiveringsenergi lik 1 eV i serie med en uaktivert prosess (tilpasset verdi 0,01 eV), noe som stemmer godt med den observerte motstanden ved lave temperaturer. Aktiveringsenergien for oksygenioneledningsevne i 8YSZ er tilnærmet lik 1 eV, noe som stemmer godt med den målte aktiveringsenergiene ved lave temperaturer. Ved høye temperaturer flatet den ohmske motstanden ut mot ca 1,40 Ω. Dette kan tyde på at en ikke-aktivert prosess dominerer over den ohmske motstanden fra ioneledningsevnen ved høye temperaturer.

Ved endring av strømsamler fra punktelektrode og håndelektrode av Pt (se eksp X.X) til Pt-nett ved både anode og katode, ble den ohmske motstanden ved 800 °C redusert fra 1,40  $\Omega$  til 0,37  $\Omega$ . Fra kjemisk analyse av katodens overflate ble det funnet et Sr-innhold lik 54 mol %. Tai et al. [13] opplyser en reduserende aktiveringsenergi for elektrisk ledningsevne i LSCF med økende Sr-innhold, med  $E_a = 0,10$  eV ved 40 mol %. Sr-innholdet i katodens overflate indikerer en lavere aktiveringsenergi for elektrisk ledningsevne enn den rapportert Tai et al. I anoden er det nikkel som står for den elektroniske ledningsevnen og denne er kjent til å avta ved økende temperatur og å være langt høyere enn for LSCF. Da punkt og håndelektroden baserer seg på elektronisk ledningsevne i elektrodeplanene kan det tyde på at karakteriseringen ved høye temperaturer var dominert av den ohmske motstanden i katoden.

Kontaktmotstand mellom strømsamlerne av Pt og elektrodene er kjent å være avhengig av pålagt mekanisk trykk. Strømsamlerne ble presset mot elektrodene med et fjærstrekk, men/og et bidrag fra kontaktmotstanden mellom de to er å forvente. Den ohmske motstanden fra ioneledningsevnen i elektrolytten er ca 0,015  $\Omega$  (utregnet fra  $\sigma_{8YSZ} = 0,03$  S cm<sup>-1</sup> ved 800 °C og  $L = 7$   $\mu$ m) og er derfor en minimal del av den målte ohmske motstanden. Erfaringer fra Risø National Laboratory [46], hvor de benytter seg av strømsamlende plater av samme materiale som elektrodene og ca 8 kg mekanisk trykk på elektroden, viser at deres bidrag fra måleutstyr til den ohmske motstanden er 20 m $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Arealspesifikk motstand fra brenselceller av samme type ligger i størrelsesordenen lik 290 m $\Omega$  cm<sup>2</sup> ved 850 °C [45].

Dette viser at ved bruk av riktige materialer til strømsamling og et tilstrekkelig mekanisk trykk, slik at den elektriske ledningsevnen i katoden og kontaktmotstanden ikke blir begrensende, er viktig for mer korrekt karakterisering av selve brenselcellen. En ohmsk motstand på 1,4  $\Omega$ , som observert i karakteriseringen her, vil dermed dominere over den totale arealspesifikke motstanden til brenselcellen og motstanden til brenselcellens individuelle deler vil dermed bli vanskelige å måle korrekt.

## 6.2 Elektrodeprosesser

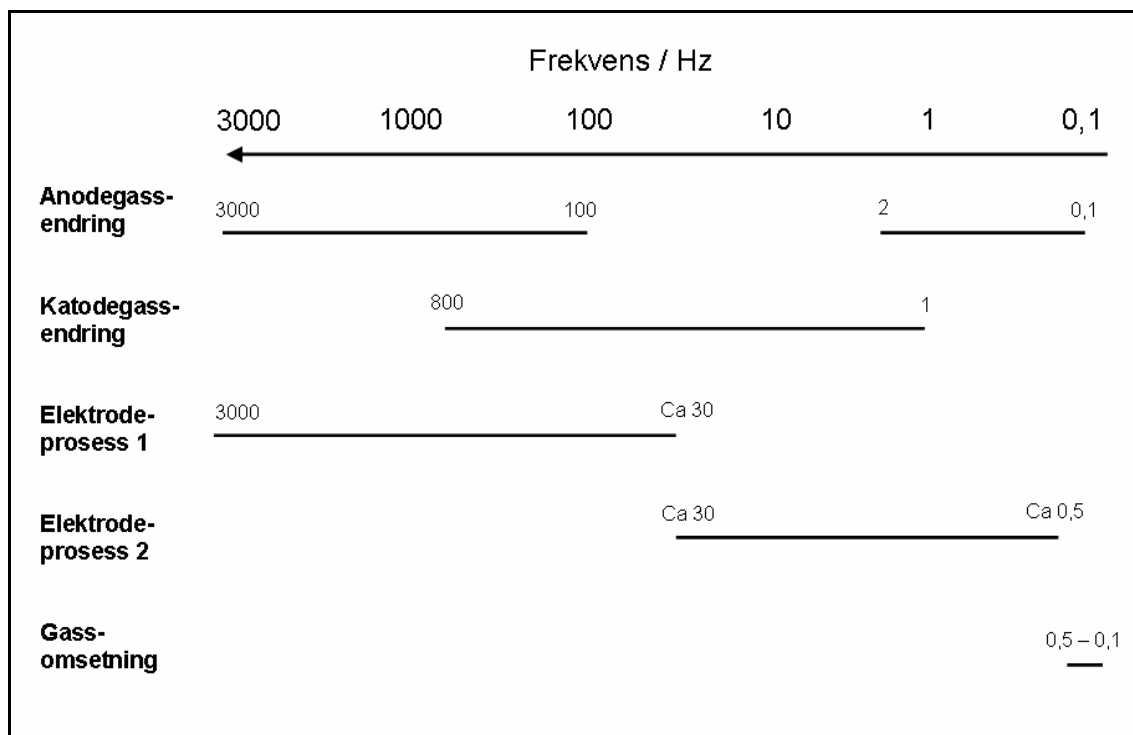
Ved normal drift vil en brenselcelle operere i en atmosfære av hydrogen og luft. Brenselcellen ble karakterisert ved tilnærmet normale gassammensetninger (anode:  $p_{H_2} = 0,384$  atm,  $p_{H_2O} = 0,025$  atm og resten argon, katode:  $p_{O_2} = 0,209$  (luft)) og

ved begrensede hydrogen- og oksygeninnhold (anode:  $p_{H_2} < 0,384$  atm og katode:  $p_{O_2} < 0,209$  atm).

### 6.2.1 EIS elektroder

Det er rapportert opp til tre forskjellige elektrodeprosesser fra målinger på symmetriske celler av NiYSZ av bl.a. Primdahl og Mogensen[58] og opp til fem elektrodeprosesser på symmetriske celler av katoder[48]. Dette resulterer i at en overlapping av elektrodebidragene for anode og katode ved impedansspektroskopi av en full brenselcelle er sannsynlig.

Katodegassen ble endret, mens anodegassen ble holdt konstant, for å finne frekvensområder hvor katodeprosessen dominerer. Tilsvarende ble gjort for anodens hydrogengassavhengighet (5.2.4). Målingen ble gjort ved 800 °C. En endring i reell impedans ble funnet mellom ca 800 Hz til ca 1 Hz ved endring av katodegassen. Ved endring av anodegassen ble det observert en endring i reell impedans i to frekvensområder, 3 kHz - 100 Hz og 2 Hz – 0,1 Hz. Dette indikerer at målinger i frekvensområdene 2 Hz - 0,1 Hz og 3 kHz – 800 Hz, er dominert av anodeprosesser. Det ble observert en overlapping i frekvensområdet 800 Hz – 100 Hz for anode- og katodeprosessen. Katodeprosessen ble funnet til å dominere mellom 100 Hz og 2 Hz. Bidraget fra gassomsetningsimpedans lå mellom 0,5 Hz og 0,1 Hz, hvor anodeprosessen ble observert å dominere. Dette er i samsvar med Bessler [25, 29] og Primdahl og Mogensen [27, 28]. Impedansspektroskopi viste to veldefinerte halvsirkler, fra ca 3 000 Hz til 30 Hz og fra ca 30 Hz til 0,1 Hz, for elektrodeprosessen ved 800 °C. Figur 6.2 viser anode- og katodegassavhengighetene, samt elektrodeprosessen i frekvensområdet.



Figur 6.2 Elektrodeprosesser i frekvensområdet ved 800 °C. Endring av anodegassen ble observert til å gi endringer i reell impedans i frekvensområdet 3 kHz – 100 Hz og 2 Hz – 0,1 Hz. Katodegassendringer medførte impedansendring mellom 800 Hz og 1 Hz. Ved EIS ble to halvsirkler tilpasset målepunktene. Disse ble kalt elektrodeprosess 1 og 2. Målepunkter i frekvensområdet 3 kHz – 30 Hz ble tilpasset elektrodeprosess 1, mens målepunkter mellom 30 Hz og 0,5 Hz ble tilpasset elektrodeprosess 2. Gassomsetningsimpedansen ble beregnet og tilpasset målepunkter mellom 0,5 Hz og 0,1 Hz.

Lignende målinger er gjort av Barfod et al. [45, 46] på brenselceller med LSM katode og Ni-YSZ anode, hvor det ble observert like trender som vist over. Det ble imidlertid rapportert et katodisk bidrag ved de høyeste målte frekvensene.

For ytterligere informasjon om elektrodeprosessene ble det gjort impedansspektroskopi ved polarisering (se 5.2.3) for temperaturer fra 800 °C til 550 °C. Elektrodebidraget ble tolket ved en elektrisk krets bestående av tre seriekoblede konstante faseelement hver enkelt i parallell med en motstand (se 4.6). Den siste parallellkoblingen ble tilegnet gassomsetningsimpedans og regnet ut teoretisk (se 3.2 og 0). Bidraget fra gassomsetningsimpedansen var holdt lite under alle målingene ved forholdsvis høye gasstrømninger. Ved 800 °C viste motstanden fra elektrodeprosess 1 (R1) en liten avhengighet til trukket strøm, mens elektrodeprosess 2 (R2) viste stor avhengighet av trukket strøm. Kapasitansen til elektrodeprosess 1 var  $\sim 10^{-6}$  F cm<sup>-2</sup>

og toppfrekvensen til elektrodeprosess 1 var 250 Hz, noe som er i det frekvensområdet hvor anode- og katodeprosessene overlapper og kan derfor ikke uten videre tilegnes en av elektroden spesielt. Figur 6.2 viser de ovennevnte observasjonene i frekvensplanet ved 800 °C.

Impedansspektroskopi ved bias ble gjort for temperaturer fra 800 °C til 550 °C ved konstante gassbetingelser. Tabell 6.1 under viser trender fra disse målingene.

*Tabell 6.1 Parametere og trender fra impedansspektroskopi ved bias for temperaturer fra 800 °C til 550 °C.*

Temp. / °C	C1: / F cm <sup>-2</sup>	C1, merknad	$f_{1,sum}$ /HZ v/OCV	C2: / F cm <sup>-2</sup>	C2, merknad	$f_{2,sum}$ /Hz v/OCV
800	1,2 E-5 - 1,4 E-6	Noe synkende med bias	3 000	9,0 E-2 - 3,0 E-1	Noe stigende med bias	3,4
750	3,2 E-5 - 9,6 E-6	Svakt synkende med bias	3 600	1,8 E-3 - 1,9 E-4	Noe synkende med bias	41
700	2,4 E-5 - 5,6 E-5	Tilnærmet konstant med bias	4 250	1,7 E-4 - 2,2 E-4	Noe varierende med bias	290
650	9,6 E-6 - 9,0 E-6	Konstant med bias	4 900	5,1 E-4 - 1,6 E-3	Konstant med bias	59
550	1,3 E-6 - 5,6 E-6	Tilnærmet konstant med bias	12 000	2,0 E-3 - 7,8 E-5	Varierende med bias	31

### *Elektrodeprosess 1*

Resistansen (R1) assosiert med elektrodeprosess 1 ble observert å avta med en tilnærmet logaritmisk form med økende bias ved de målte temperaturene, noe som kan indikere en Butler-Volmer-prosess. For elektrodeprosess 1 ble det funnet en aktiveringsenergi lik 0,8 eV og toppfrekvenser fra 3 kHz til 12 kHz med synkende temperatur. Dette er i det anodedominerte frekvensområdet, som vist i Figur 6.2. En aktiveringsenergi for ladningsoverføring mellom nikkel og YSZ er rapportert lik 0,8 fra flere forskningsmiljøer [26, 45, 46, 59]. En kapasitans i størrelsesorden 10<sup>-6</sup> F cm<sup>-2</sup> stemmer overens med Adlers [31] betraktninger over elektrodeprosesser som kan tilegnes ladningsoverføring. Chen et al. [60] hevder i sitt arbeid på elektroder, at en elektrodeprosess må ha en dobbeltlagskapasitans som er uavhengig av bias, for å kunne tolkes som en ladningsoverføringsprosess. Fra tabell X kan det ses en noe synkende trend i kapasitans, tilknyttet elektrodeprosess 1, med økende bias ved de



høyeste temperaturene, mens kapasitansen er tilnærmet konstant med bias ved lavere temperaturer. Det faktum at motstanden assosiert med elektrodeprosessen viser Butler-Volmer-oppførsel er i følge Adler [31] og Chen et al. [60] ikke et bevis for ladningsoverføring alene, da både elektrokjemiske og elementære kjemiske prosesser kan gi Butler-Volmer-oppførsel.

Fra de ovennevnte betraktningene kan det tyde på at elektrodeprosess 1, ved normale driftsbetingelser, er dominert av ladningsoverføring mellom nikkel og YSZ ved lavere temperaturer, mens et bidrag fra en prosess, med lignende aktiveringsenergi, i tillegg til den rene ladningsoverføringen er inkorporert i det som betraktes som elektrodeprosess 1 ved de høyeste målte temperaturene. Dette kan være prosesser som for eksempel overflatediffusjon ved/nær TPB, som er kjent til å ha en kapasitans i sammenlignbar størrelse og som er avhengig av bias.

### *Elektrodeprosess 2*

Ved 800 °C ble det observert at motstanden ( $R_2$ ) assosiert med elektrodeprosess 2 hadde en betydelig avhengighet til trukket strøm (bias). Kapasitansen ( $C_2$ ) var noe stigende med bias og var i størrelsesordenen  $0,1 \text{ F cm}^{-2}$ . Dette er en langt høyere kapasitans enn det som er observert for ladningsoverføringsprosesser. Motstanden tilknyttet elektrodeprosess 2 viste betydelig avhengighet til trukket strøm og til endringa av katodegassen. Dette kan indikere at prosessen er tilknyttet adsorpsjon og/eller diffusjonsprosesser ved katoden. I følge Adler [31] har det ikke blitt foreslått noen prosess med en slik kapasitans, som ikke inneholder en reaksjonsvei påvirket av elektrodens indre volum. Med unntak av målingene ved 650 °C varierer kapasitansen med bias, noe som utelukker ladningsoverføring som den dominerende prosessen i elektrodeprosess 2. For målingene lavere enn 800 °C ligger kapasitansen mellom  $10^{-3}$  og  $10^{-5}$ . Adler viser til målinger gjort på Pt i oksygenatmosfære med kapasitanser på ca  $10^{-3} \text{ F cm}^{-2}$  som er assosiert med adsorpsjon og transport av oksygen på overflaten av Pt. Yun et al. [61] konkluderte etter sine målinger på halvceller med LSCF katode på YSZ, at katoden var begrenset av ladningsoverføring av oksygenioner mellom LSCF og YSZ, samt en overflatediffusjon og/eller diffusjon gjennom LSCF-fasens indre volum. En aktiveringsenergi for elektrodeprosess 2 ble målt til 1,0 eV. Det kunne ikke observeres noen endring i aktiveringsenergi i det målte temperaturintervallet, noe som gjør en endring av reaksjonsvei eller reaksjonsmekanisme mindre sannsynlig, selv om kapasitansene varierer i det målte

temperaturintervallet. Det er rapportert en rekke forskjellige aktiveringsenergier tilknyttet katodeprosesser dominert av adsorpsjon og diffusjonsprosesser for LSM (1,3 – 2,0 eV [45]) og den noe lavere aktiveringsenergien observert her for elektrodeprosess 2, som i hovedsak er assosiert til katoden av LSCF, er derfor ikke usannsynlig. En aktiveringsenergi lik 1,0 eV er tilnærmet lik den som er rapportert for bulk ioneledningsevne i YSZ, men en slik prosess er av ohmsk natur og vil lite sannsynlig bli observert ved disse frekvensene. Fra de ovennevnte argumentene kan det tyde på at elektrodeprosess 2, ved normale driftsbetingelser, er dominert av prosesser på katodesiden som er tilknyttet transport av oksygenioner på LSCF-overflaten med bidrag fra oksygenionediffusjon i LSCF-fasens indre volum. Det faktum at katoden er en en-fase blandet leder kan øke antallet reaksjonsplasser, eller en endring fra en-dimensjonale reaksjonsplasser til to-dimensjonale reaksjonsarealer. Dette resulterer i at ladningsoverføring kan gjennomføres med en større hastighet, enn ved elektroder som inneholder flere faser, og kan derfor mindre sannsynlig et/det hastighetsbegrensende leddet for en brenselcelle.

Gassdiffusjon er observert å gi et bidrag til den totale elektrodemotstanden ved impedansspektroskopi av brenselceller. Det teoretiske bidraget fra gassdiffusjon i anoden ble beregnet for det aktuelle tilfellet ut ifra gassdiffusjonsteori (se 2.1) og uttrykket nedenfor, hentet fra artikkelen av Hendriksen et al. [49].

$$\eta_{anode,diff} = \frac{kT}{ze} \ln \left( \frac{X_{H_2}^i}{X_{H_2O}^i} \right) + \frac{kT}{ze} \ln \left( \frac{X_{H_2O}^i + \frac{ikT\delta_{an}}{zePD_{H_2O}^e}}{X_{H_2}^i + \frac{ikT\delta_{an}}{zePD_{H_2}^e}} \right)$$

$$R_{anode,diff} = \frac{\eta_{an,diff}}{i}$$

$\delta_{an}$  er anodetykkelsen og  $P$  er trykk i bar, mens de andre symbolene er som forklart i teorikapittelet. Dette bidraget ble funnet til å synke betraktelig med økende strømtrekk, og var i størrelsesorden  $0,10 \Omega \text{ cm}^{-2}$ . Kapasitans og resistans ble funnet tilnærmet uavhengig av temperatur. For temperaturer under  $800^\circ \text{C}$  er dette et tilnærmet ubetydelig bidrag til den observerte motstanden for elektrodeprosess 2. Den høye kapasitansen ved  $800^\circ \text{C}$  for elektrodeprosess 2 ( $\sim 0,1 \text{ F cm}^{-2}$ ) kan være noe påvirket av gassdiffusjon, da halvsirkler i impedansspektroskopi assosiert til gassdiffusjon er observert å ha kapasitanser i størrelsesorden  $10^{-1} \text{ F cm}^{-2}$  [45].

### *"Elektrodeprosess 3"*

Fra impedansspektroskopi med bias lik 0,2 A, kan det ses antydninger til en tredje elektrodeprosess ved de laveste målte frekvensene for temperaturene 700, 650 og 550 °C (se Figur 5.16 til Figur 5.18). Massetransportbegrensinger er ofte observert ved strømtrekk opp mot begrensende strømtetthet. Brensel (FU, se lign 2.62) og oksygenutnyttelse (OU, se lign 2.63) er ved disse strømtrekkene kun ca 8 % og 26 % henholdsvis. Dette skulle imidlertid ikke føre til noen betydelig massetransportbegrensning, men da observasjoner indikerer et redusert aktivt elektrodeareal (høyere reell strømtetthet), kan dette føre til at det lokalt kan være en betydelig gradient i brensel og oksygen fra elektrolytt til gasskammer og dermed føre til massetransportbegrensninger, selv ved disse forholdsvis lave gassutnyttelsene.

## **6.2.2 Elektrodeprosesser DC**

Elektrodeprosessene ble karakterisert ved strøm-spenningsmålinger som funksjon av oksygenpartialtrykk på katodesiden (se Figur 5.24a) og som funksjon av hydrogenpartialtrykk på anodensiden (se Figur 5.24b). Strøm-spenningsmålinger ved temperaturer mellom 800 °C og 550 °C ble også gjennomført (se Figur 5.27).

### *Begrensende katodeprosesser og $pO_2$ avhengighet.*

Ved endringer av gassammensetningen på katodesiden, fra ca 0,03 atm til 0,06 atm, ble det funnet en begrensende strømtetthet med en  $pO_2$ -avhengighet lik 0,5. Riess et al. beskrev et diffusjonsoverpotensial ved

$$\eta = \frac{kT}{4q} \left( \frac{pO_2^{katode}}{\left[ (pO_2^{katode})^{1/n} - C_n i \right]^n} \right)$$

hvor  $n$  er en indeks som karakteriserer molekylær oksygen ( $n=1$ ,  $O_2$ ) eller atomær oksygen ( $n=2$ ,  $O^-$  eller  $O_2^-$ ) og  $C$  er en diffusjonsparameter invers proporsjonal med diffusjonsraten. Riess et al. uttrykte den begrensende strømtettheten også som en funksjon av indeksen  $n$  lik

$$i_b = \frac{[pO_2^{katode}]^{1/n}}{C_n}.$$

Riess et al. observerte en lik oksygen avhengighet, som i dette arbeidet, ved LSC-katoder ved lave oksygenpartialtrykk. De konkluderte en slik oksygenavhengighet med at det hastighetsbegrensende leddet inneholdt diffusjon av atomær oksygen eller oksygenioner på eller i LSC-katoden, mens en oksygenavhengighet lik 1 ble tolket som molekylær oksygen.

Riess et al. [36] utledet også  $pH_2$ -avhengigheter for begrensende strømtetthet, hvor de samme avhengighetene ble bekreftet. Den begrensende strømtettheten hadde en hydrogenpartialtrykkavhengighet lik 0,5, noe som også tyder på at atomærhydrogen er involvert i det hastighetsbegrensende leddet.

Anodisk og katodisk strømtetthet ble funnet og uttrykt ved de tilhørende ladningsoverføringsmotstandene. Den anodiske ladningsoverføringsmotstanden ble funnet til å være svakt reduserende ved økende hydrogenpartialtrykk, mens den katodiske ladningsoverføringsmotstanden var tilnærmet konstant ved økende oksygenpartialtrykk. Oksygenpartialtrykket ble variert over et forholdsvis lite område, ved konstant hydrogenpartialtrykk, dette kan ha ført til usikkerheter rundt en pålitelig avhengighet, noe som kan forklare at en ventet økning i utvekslingsstrømtetthet og dermed en reduksjon i ladningsoverføringsmotstanden ikke ble observert i dette området. En reduksjon i anodisk ladningsoverføringsmotstand ble observert ved økende hydrogenpartialtrykk. Dette indikerer at ladningsoverføring ved anoden er et hastighetsbegrensende ledd for brenselcellen.

Det kan ses fra tabell 5.1 at ved lave partialtrykk er den anodiske og katodiske ladningsoverføringsmotstanden tilnærmet konstant, mens den arealspesifikke motstanden blir redusert. Dette kan tyde på at ladningsoverføring ikke direkte blir påvirket av gassendringer ved lave oksygen og hydrogenpartialtrykk, mens en annen reaksjon står for den reduksjonen i arealspesifikk motstand. Ved lave gasspartialtrykk sto den samlede ladningsoverføringsmotstanden for ca 24 % av den totale arealspesifikke motstanden, hvor anoden sto for ca 70 % av denne motstanden knyttet til ladningsoverføring. Ved høyere gasspartialtrykk av hydrogen og oksygen var samlet ladningsoverføringsmotstand ca 30 % av arealspesifikk motstand.

Fra strøm-spenningskarakteristikken ved 800 °C, kan tyde på at brenselcellen var begrenset av en atomær diffusjon, trolig overflatediffusjon av oksygen nær katodens reaksjonsområder, og ladningsoverføring primært mellom Ni og YSZ ved anoden og at ladningsoverføring har et større bidrag ved høye partialtrykk av hydrogen og oksygen.

Fra strøm-spenningskarakteristikken ved temperaturer fra 800 til 550 °C, kan det ses en økende dominans av ladningsoverføring i forhold til diffusjon ved nedgang i temperatur. Ved de laveste temperaturene (650 og 550 °C) ble det ikke observert noen tegn til begrensende strømtetthet, mens ladningsoverføring ble funnet dominerende. Aktiveringsenergiene til den anodiske ladningsoverføringen var lik 0,82 eV, dette er tilnærmet det samme som er observert for ladningsoverføring for Ni-YSZ-anoder av Primdahl et al. [58] ( $E_a = 0,8$  eV). Aktiveringsenergien til den katodiske ladningsoverføringen fra kurvetilpassningen av strøm-spenningskarakteristikkene ble funnet lik 1,68 eV. Dette er i samme området som aktiveringsenergier observert for overflatediffusjon og adsorpsjonsprosesser ved LSM-katoder [47, 48]. Det kan ses en liten endring i den katodiske ladningsoverføringskoeffisienten ved temperatur, mens den anodiske er tilnærmet uendret gjennom hele temperaturområdet. Riess et al. beskriver en endring av ladningsoverføringskoeffisienten som en endring i elektrokjemiske reaksjonsmekanisme. Dette kan knyttes til en endring fra overflatediffusjon (og adsorpsjon) ved 800 °C til en prosess dominert av ladningsoverføring ved lavere temperaturer.

### 6.2.3 Konklusjon elektroder (AC og DC)

Impedansspektroskopi og strøm-spenningsmålinger ble benyttet for elektrodekarakterisering. De individuelle bidrag fra anode og katode ble funnet ved ulike teknikker. Motstandene knyttet til anode og katode ved de to målingsteknikkene ble funnet til å stemme tilfredsstillende. Brenselcellens elektroder ble funnet til å være begrenset av ladningsoverføring mellom nikkel og YSZ og av en overflatediffusjon av atomær oksygen ved katoden. Dette ble indikert ved både impedansspektroskopi og likestrømsmålinger.

### *Betraktninger av tilpassning av strøm-spenningskarakteristikk til formelverktøy, Symmetriske celler kontra brenselceller.*

Det er utviklet et omfattende formelverktøy for å likestrømskarakterisering av elektroder og brenselceller [31, 33-37, 62, 63]. Disse bygger i hovedsak på tilpassninger Butler-Volmer-ligningen, av ulike utgaver, til overpotensialer fra elektrodene ved både anodiske og katodiske strømmer. Slike målinger og tilpassninger resulterer i parametere som anodisk og katodisk ladningsoverføringskoeffisienter og utvekslingsstrømtettheter for en elektrode, være seg katode eller anode. Disse parameterne kan så analyseres for deres oksygen eller hydrogenavhengighet og detaljerte hastighetsbegrensende ledd kan bestemmes med en akseptabel troverdighet. Dette lar seg gjøre når prøvegeometrien tillater måling av spenningsfallet over en spesifikk elektrode eller ved symmetriske celler. Ved to-punktsmålinger på hele brenselceller vil man ende opp i en situasjon med et stort antall parametere ( $i_0^{\text{katode}}$ ,  $\alpha_a$  og  $\alpha_c$  for katoden og  $i_0^{\text{anode}}$ ,  $\alpha_a$  og  $\alpha_c$  for anoden pluss eventuelle diffusjonsparametere for både anode og katode), men med en begrenset mengde data, da brenselcellekarakterisering kun gjøres ved trukket strøm og ikke pålagt strøm (elektrolysemodus). Det er også uklart fra litteratur hvor sammenlignbare de ulike gassavhengighetene og ladningskoeffisienter er for de ulike kinetikkuttrykkene, da det observeres noe uenighet blant de ulike forskningsmiljøene. En karakterisering med hensyn på alle disse elektrodeparameterne ble funnet utilfredsstillende, da parameterne kunne variere langt mer enn det som ble funnet forsvarlig, og en mer begrenset karakterisering (med parameterne  $i_0^{\text{anode}}$ ,  $i_0^{\text{katode}}$  og  $\alpha_{\text{anode}}$ ,  $\alpha_{\text{katode}}$  og  $i_b$ ) ble derfor benyttet.

I dette arbeidet ble det benyttet et uttrykk som relaterer utvekslingsstrømtetthet,  $i_0$ , med ladningsoverføringsmotstand,  $R_{ct}$ , lik

$$R_{ct} = \frac{kT}{ne \cdot i_0}.$$

Dette uttrykket er utledet ved rekkeutvikling av Butler-Volmer-ligningen (lign 2.37), med antagelse om lave overpotensialer og  $\alpha_a = 1 - \alpha_c$ . En slik antagelse forutsetter at hastighetsbegrensende prosess kun består av ett ledd. Det kan observeres en enighet i litteratur om at det etter all sannsynlighet er snakk om reaksjoner med flere ledd ved

karakterisering av brenselcelleelektroder. Det kan derfor stilles spørsmål ved bruk av denne overgangen fra utvekslingsstrømtetthet til ladningsoverføringsmotstand.

#### **6.2.4 Betydning av gassomsetningsimpedans (GCI) ved karakteriseringen**

Ved karakterisering av elektroder med arbeidselektrode og referanseelektrode i to forskjellige atmosfærer har det blitt observert et tilleggsbidrag fra en kobling av gassens diffusjon og konveksjon. Ved lave gassinnstrømningshastigheter og høye strømtrekk kan dette bidraget komme opp i størrelsesorden 1  $\Omega$ . Dette kan være en dominerende motstand ved ytelsesledende brenselceller. En karakterisering uten kontroll av dette bidraget vil kunne gi upresise og kanskje feilaktige karakteriseringer. Basert på Mogensen og Primdahls beregninger [27] og Besslers betraktninger [25, 29], ble dette beregnet for det aktuelle oppsettet i dette arbeidet. Beregningene (se 3.2 og Appendiks) ble det funnet til stemme godt overens med Primdahl, Mogensen og Bessler. Gassomsetningsimpedansen er en funksjon av bl.a. trukket strøm og gassammensetning, noe som medfører en ikke konstant korrigering av strømspenningsmålinger og en korreksjon avhengig av bias og amplitude ved impedansspektroskopi. Det ble derfor funnet nødvendig å implementere en tilleggsfunksjon som regnet ut gassomsetningsbidraget for alle målepunktene (se Appendiks). Polariseringsmotstanden knyttet til gassomsetning var i størrelsesorden 0,1  $\Omega \text{ cm}^2$  (for  $p\text{H}_2 = 0,384$ ,  $p\text{O}_2 = 0,209$ ), 0,2  $\Omega \text{ cm}^2$  (for  $p\text{H}_2 = 0,107$ ,  $p\text{O}_2 = 0,209$ ) og 0,6  $\Omega \text{ cm}^2$  (for  $p\text{H}_2 = 0,045$  og  $p\text{O}_2 = 0,029 \text{ atm}$ ) ved gasstrømmer lik  $\text{H}_2$ : 2,7 l/h  $\text{O}_2$ : 0,7 l/h.

Pga begrenset kjennskap til gasstrømninger inne i gasskamrene er beregningene ikke sett på som noen fullkommen korreksjon, men den gir et grunnlag for en mer korrekt karakterisering av selve brenselcellen enn uten denne korreksjonen. Korreksjoner for gassomsetningsimpedans ble funnet nødvendig, selv ved de forholdsvis høye motstandene målt i denne karakteriseringen. Korreksjon for gassomsetningsimpedansen ble derfor gjort for alle impedansspektre ved en kondensator parallellkoblet med en motstand i den lavfrekvente delen av impedansspekteret, i overensstemmelse med Primdahl og Besslers observasjoner. Ved likestrømskarakteristikk av elektroder ble gassomsetningsoverpotensialet beregnet for hvert målepunkt og elektrodeoverpotensialet korrigert for dette.

## 6.3 Elektrodeaktivering ved LSCF

Spenningen ble målt som funksjon av tid ved et konstant strømtrekk på  $0,2 \text{ A cm}^{-2}$  og konstante gassbetingelser. Etter ca 80 minutter med konstant strømtrekk, økte spenningen med 60 mV, noe som førte til en økning i effekttetthet på  $12 \text{ mW cm}^{-2}$ . Dette er en økning i effekt på ca 12 %. Lignende fenomen er observert for LSM [41, 42], hvor Koch et al. observerte en økning i cellespenning på 85 mV ved  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ . Koch et al. observerte også hysteres ved strømspenningsmålinger. Dette ble ikke observert her da spenningen kun ble målt galvanisk med økende strømtetthet til ca halvert cellespenning og ikke opp igjen. Strømspenningsmålingene gjort av Koch et al. hadde også en lengre varighet, opp og ned i spenning, enn de gjort i dette arbeidet. Haanappel et al.[42] rapporterte et omfattende arbeid på oppstartsprosedyrer og elektrodeaktivering på anodebårede brenselceller med katoder av LSM og LSCF. De observerte ingen aktivering for LSCF katoder, noe som er i strid med observasjonene i dette arbeidet. Ved analyse av elektrodeaktivering ved LSM katoder, ble oppstartsprosedyrene (anoderedusering) funnet som en viktig parameter. Ved redusering av anoden ved  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  og senere konstant strømtrekk, ble det heller ikke ved LSM katoder observert noen økning i cellespenning/aktivering. Det faktum at det er observert en økning i cellespenning ved konstant strømtrekk i dette arbeidet, kan være et resultat av at anoden ikke var fullstendig redusert gjennom oppstartsprosedyrene. Da det ikke ble gjort tilstrekkelig impedansmålinger før og etter denne tilsynelatende elektrodeaktiveringen, kunne ikke en eventuell fullføring av en irreversibel reduksjon av anoden påvises og/eller en reversibel aktivering/deaktivering påvises, slik Koch et al. observerte for LSM. Ved impedansmålinger med og uten bias, i dette arbeidet, ble det observert en nedgang i den ohmske motstanden (se Figur 5.14a). En lokal temperaturøkning ved konstante strømtrekk er observert av Koch et al. på ca  $8 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ved noen av deres målinger [41]. Nedgangen i ohmsk motstand fra impedansmålinger ved åpen cellespenning til ved bias, ble forklart ved en slik temperaturøkning. Det er imidlertid noe uklart når denne temperaturøkningen fant sted og om det passer i tid med den økte cellespenningen/ytelsen. En uønsket endring i gassammensetningen kan også føre til endringer i cellespenningen, noe som kan forekomme over tid.



## 6.4 Optimal sammensetning av de ulike delene i cellen

En rekke målinger og eksperimenter har gjennom de siste tiårene hatt som mål å optimalisere ulike materials egenskaper for ulike applikasjoner. Utviklingen av materialer for brenselceller har ikke vært noe unntak. Zirkonia er et materiale som lenge har vært i brenselcelleutviklerens fokus. Materialet har vist god holdbarhet ved både oksiderende og reduserende atmosfærer over lengre tid. Doping av zirkonia med 8 mol % yttria har vist å gi den beste ledningsevnen av oksygen ioner ved høy temperaturer. Dette sammen med evnen til å produsere tynne ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) og gasstette filmer av akseptabel mekanisk styrke, har gjort zirkonia til den mest brukte elektrolytten for høytemperatur brenselceller. Et krav på en elektrolyttmotstand betydelig lavere enn  $0,1 \Omega$  har blitt oppfylt ved 8YSZ i dagens anodebårede brenselceller. 8YSZ har en termisk ekspansjonskoeffisient ca  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Dette har ført til at brenselcellens andre bestanddeler må kombinere sin optimalisering med en termisk ekspansjonskoeffisient tilnærmet lik den for 8YSZ. SEM og kjemisk analyse av elektrolytten ble gjort og en ca  $7 \mu\text{m}$  tett film med sammensetningen  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{2-\delta}$  ble observert. Ut fra teoretisk ledningsevne til 8YSZ ved  $800^\circ\text{C}$  og tykkelsen ble elektrolyttmotstanden funnet tilnærmet lik  $0,013 \Omega \text{ cm}$  noe som oppfyller et slikt krav.

Anoden og anodebæreren ble analysert ved optisk mikroskopi, SEM og EDS og funnet til stå for 89 % av brenselcellens tykkelse. Anodens sammensetning ble funnet til ca 55 at % nikkel og 45 at % YSZ. Ved kartlegging av anodestrukturen i SEM ble det funnet en porøsitet på ca 35 %. Det kunne ikke observeres noen markant overgang mellom selve anoden og anodebæreren, men det kan anes en større porestørrelse mot anodebærerens overflate enn nærme elektrolytten. Et tilnærmet tett lag av nikkel ble funnet på store deler av anodens overflate (se Figur 5.7). Ved nærmere mikroskopi ble funnet noe porøsitet i dette laget, men det ble konkludert med en noe redusert gassfremkommelighet som resultat av dette laget. Den elektroniske ledningsevnen i et slikt lag av nikkel vil i utgangspunktet være høyere enn for mer porøs Ni-YSZ-struktur, men da elektronisk ledningsevne i anoden er sett på som langt høyere, sammenlignet med elektronisk ledningsevne i katoden, og dermed ikke noe ytelsesbegrensende ble dette funnet mer ugunstig pga begrenset gasstransport enn for økt elektronisk ledningsevne i anodeplanet.

LSM har vært den ledende katoden for bruk i høytemperatur brenselceller sammen med zirkonia-basert elektrolytt. Katodens reaksjonsområder, tradisjonelt omtalt som trefasegrenser, har vært under intens forskning og en LSCF blandet leder som betraktelig øker den katodiske reaksjonshastigheten blitt produsert. Den optimale sammensetningen av LSCF fra litteratur har vist seg å være ved  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , noe som har vist seg å kombinere elektronisk og ionisk ledningsevne, termisk ekspansjon og fortsatt være en fase, på en tilfredsstillende måte. Mai et al. [17] har rapportert at et underskuddet på La-plass har økt katodens ytelse betraktelig, særlig i forhold til den mer tradisjonelle LSM ved lavere temperaturer ( $<700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Kjemisk analyse av katoden, karakterisert i denne oppgaven, ble funnet noe forskjellig ved overflate og i katodens indre volum, nærmere elektrolytten. Ved overflaten ble sammensetningen  $\text{La}_{0,46}\text{Sr}_{0,54}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  funnet. Dette avviket fra den optimale sammensetningen fra Tai et al.[13]. Et slikt Sr-innhold vil øke den termiske ekspansjonskoeffisienten, noe som kan ha ført til økt mekanisk stress mellom katode og elektrolytt og kan forklare en liten sprekke dannelse som ble observert på katodens overflate. Det noe høyere Sr-innholdet ville i teorien føre til økt ionisk ledningsevne ved overflaten på bekostning av elektronisk ledningsevne. Målingene gjort her baserte seg på en høy elektronisk ledningsevne i katodeplanet, da punkt/hånd-elektrode ble benyttet, og det høye Sr-innholdet på overflaten kan ha ført til økt motstand ved strømsamling og økt kontaktmotstand mellom katode og Pt-strømsamler.

Kjemisk analyse ble gjort på tverrsnitt av katoden fra blokkeringslaget og ut mot elektroden. Det høye Sr-innholdet ble kun observert fra overflaten og ca  $5\text{ }\mu\text{m}$  inn i katoden (se Figur 5.4), mens den optimale sammensetningen,  $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , ble observert ved dybder større enn  $5\text{ }\mu\text{m}$ . Underskudd på La-plass eller på O-plass kunne ikke detekteres med EDS, som var teknikken benyttet til kjemisk analyse. Det faktum at det høye Sr-innholdet kun var observert ved overflaten, gjør at den høye ohmske motstanden grunnet redusert elektroniske ledningsevnen er mindre sannsynlig, men strømsamling fra punktelektrode kontra et Pt-nett, med et stort areal og mange kontaktpunkter, ble funnet å redusere den ohmske motstanden betraktelig. Dette indikerer at den reduserte ledningsevnen i katodeplanet var medvirkende til den høye ohmske motstanden.

Brenselcellens bestanddeler ble funnet til å stemme overens med optimal sammensetning fra litteratur, både individuelt og kollektivt. Dette indikerer at brenselcellen kan karakteriseres som en høyytelse brenselcelle.

## 6.5 Videre arbeid

Det ble observert en forholdsvis høy ohmsk motstand, hovedsakelig knyttet til måleoppsettet. En høy ohmsk motstand kan føre til økte utfordringer ved karakterisering av elektrodekinetikk, særlig ved strøm-spenningsmålinger. En forbedring av måleoppsettet, ved for eksempel bedre strømsamlere, kan føre til mer presis elektrodekarakterisering og en arealspesifikk motstand mer sammenlignbar med karakterisering av høyytelse brenselceller ved karakterisert med andre måleoppsett ved andre laboratorier.

Det ble observert en ikke-homogen sammensetning ved både anode og katode ved *post-mortem*-analyse av brenselcellen. Et arbeid på kjemisk stabilitet ved elektrodene og dets innflytelse på ytelse og karakterisering kan være ønskelig.

Forsegling av brenselcellen ble funnet utfordrende i dette arbeidet. Dette medførte at vandamppartialtrykket ikke kunne kontrolleres tilfredsstillende. Ved bedre forsegling kan vandampavhengigheter, med hensyn på for eksempel gassomsetningsimpedans og gassdiffusjon, kunne identifisere interessante parametere for karakteriseringen. *Brazing*-materialer har vist seg å ha lovende forseglingsegenskaper mellom keramer ved høye temperaturer.

## 7. Sluttkommentar

Karakteriseringen av brenselcellen hadde et høyt innslag av ohmsk motstand, hovedsakelig fra måleoppsettet. Dette førte sannsynlig til et redusert aktivt brenselcelleareal. Elektrodeprosessene ble karakterisert ved impedansspektroskopi og strøm-spenningsmålinger. Ladningsoverføring mellom Ni og YSZ ved anoden, samt en overflatediffusjon (og adsorpsjon) av atomær oksygen ved katoden, ble observert som begrensende elektrodeprosesser. Gassomsetningsimpedans ble observert til å ha et ikke-ubetydelig bidrag ved karakteriseringen, selv ved de forholdsvis høye målte motstandene.



## 8. Kildeliste

1. Grove, W.R., *On voltaic series and the combination of gases by platinum*. London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, 1839. **14**: p. 127-130.
2. Baur, H., Preis, H., *Zeitschrift fuer Elektrochemie*, 1937. **6**: p. 41.
3. Nernst, W., *Electrolytic conduction of solid bodies at very high temperatures*. *Zeitschrift fuer Elektrochemie*, 1899. **6**(2): p. 41-43.
4. P. Kofstad, T.N., *Defects and Transport in Crystalline Solids*. 2006, Oslo.
5. Bruce, P.G., *Solid State Electrochemistry*, ed. J.B.G. B. Dunn, A.R. West. 1995. 199-228.
6. P.J. Gellings, H.J.M.B., *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, ed. J.S. I. Riess. 1997. 269-294.
7. Winkler, W., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications*, ed. S.C. Singhal, Kendall, K. 2003: Elsevier Ltd. 405.
8. Kee, R.J., *Chemical reacting flow. Theory and Practice*. Wiley & Sons, 2003.
9. B. Todd, J.B.Y., *Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modeling*. *Journal of Power Sources* Electrochemical Society, 2002. **110**: p. 186-200.
10. M. Mogensen, P.H.L., P. V. Hendriksen, *Solid Oxide Fuel Cell Testing: Results and Interpretation*. *Electrochemical Society Proceedings*, 1999. **99-19**: p. 904-915.
11. Matsumoto, Y., Yamada, S., Nishida, T., *Journal of Electrochemical Society*, 1980. **127**: p. 2360.
12. Tai, L.W., et al., *Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 1. The system  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$* . *Solid State Ionics*, 1995. **76**(3,4): p. 259-71.
13. Tai, L.W., et al., *Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 2. The system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$* . *Solid State Ionics*, 1995. **76**(3,4): p. 273-83.
14. Mai, A., et al., *Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells*. *Solid State Ionics*, 2005. **176**(15-16): p. 1341-1350.
15. Zhang, H.M., Shimizu, Y., Teraoka, Y., *J. Catal.*, 1990. **121**: p. 432.
16. Gaur, K., Verma, S.C., Lal, H.B., *Journal of Material Science*, 1988. **23**: p. 1725.
17. Mai, A., et al., *Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells*. *Solid State Ionics*, 2006. **177**(19-25): p. 2103-2107.
18. Lee, C.-H., et al., *Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells*. *Solid State Ionics*, 1997. **98**(1,2): p. 39-48.
19. Kindermann, L., et al., *Chemical compatibility of the  $\text{LaFeO}_3$  base perovskites ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{zFe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ -d ( $z = 1, 0.9$ ;  $M = \text{Cr, Mn, Co, Ni}$ ) with yttria stabilized zirconia*. *Solid State Ionics*, 1996. **89**(3,4): p. 215-220.
20. Tu, H.Y., et al.,  *$\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ -d ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$ ) for solid oxide fuel cell cathodes*. *Solid State Ionics*, 1999. **117**(3,4): p. 277-281.
21. Yamamoto, O., *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**: p. 2423-2435.
22. Lee, J.-H., Moon, H., Lee, H.-W., Kim, J., Kim, J.-D., Yoon, K.H., *Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet*. *Solid State Ionics*, 2002. **148**: p. 15-26.
23. Fergus, J.W., *Oxide anode materials for solid oxide fuel cells*. *Solid State Ionics*, 2005. **177**: p. 1529-1541.

24. Kong, J., Sun, K., Zhou, D., Zhang, D., Mu, j., Qiao, J., *Ni-YSZ gradient anodes for anode-supported SOFCs*. Journal of Power Sources, 2006. **166**: p. 337-342.
25. Bessler, W.G. *Gas Concentration Impedance of SOFC Anodes*. in *7th European SOFC Forum*. 2006. Lucerne, Switzerland.
26. Primdahl, S., *Nickel/Yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells*, in *Chemical Technology*. 1999, University of Twente and Risø National Laboratory: Twente/Risø. p. 199.
27. Primdahl, S., Mogensen, M., *Gas Conversion Impedance, a Test Geometry Effect in Characterisation of SOFC Anodes*. Journal of Electrochemical Society, 1998. **145**: p. 2431-2438.
28. Mogensen, M., P. H. Larsen, P. V. Hendriksen, *Solid Oxide Fuel Cell Testing: Results and Interpretation*. Electrochemical Society Proceedings, 1999. **99-19**: p. 904-915.
29. Bessler, W.G., *Gas Concentration Impedance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes, I. Stagnation Point Flow Geometry*. Journal of Electrochemical Society, 2006. **153**(8): p. A1493-A1504.
30. Kee, R.J., Coltrin, Glarborg, *Chemical Reacting Flow, Theory and Practice*. 2003, New York: John Wiley Sons.
31. Adler, S.B., *Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*. American Chemical Society, 2004. **104**: p. 4791-4843.
32. Tietz, F., V.A.C. Haanappel, Mai, A., *Performance of LSCF cathodes in cell tests*. Solid State Ionics, 2006. **156**: p. 20-22.
33. van Hassel, B., B.A., A.J. Burggraaf, *Electrode polarization at the Au, O<sub>2</sub>(g) / yttria stabilized zirconia interface. Part I: Theoretical Considerations of Reaction Model*. Solid State Ionics, 1991. **48**: p. 139-154.
34. van Hassel, B., B.A., A.J. Burggraaf, *Electrode polarization at the Au, O<sub>2</sub>(g) / yttria stabilized zirconia interface. Part II: electrochemical measurements and analysis*. Solid State Ionics, 1991. **48**: p. 155-171.
35. Riess, I., Gödickemeier, M, Sasaki, K, Gauckler, L.J., *Electrochemical Characteristics of Cathode in Solid Oxide Fuel Cells Based on Ceria Electrolytes*. Journal of Electrochemical Society, 1997. **144**(5): p. 1635-1646.
36. Riess, I., Gödickemeier, M, Sasaki, K, Gauckler, L.J., *Characterization of solid oxide fuel cells based on solid electrolytes or mixed ionic electronic conductors*. Solid State Ionics, 1996. **90**: p. 91-104.
37. Adler, S.B., Lane, J.A., Steele, B.C.H., *Elektrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes*. Journal of Electrochemical Society, 1996. **143**(11): p. 3554-3564.
38. Steele, B.C.H., Hori, K.M, Uchino, S., *Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes*. Solid State Ionics, 2000. **135**: p. 445-450.
39. Chen, C.C., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Proc. Electrochemical Soc., 1993. **93**(4): p. 598.
40. Robertson, N.L., Michaels, J.N., Journal of Electrochemical Society, 1990. **137**(129).
41. Koch, S., Mogensen, M., Hendriksen, P.V. . *Electrode Activation and Passivation of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes*. in *6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. 2004. Lucerne / Switzerland.
42. Haanappel, V.A.C., Mai, A., Mertens, J. , *Electrode activation of anode-supported SOFCs with LSM- or LSCF-type Cathodes*. Solid State Ionics, 2006. **177**: p. 2033-2037.

43. Jørgensen, M.J., *Lanthanum manganite based cathodes for solid oxide fuel cells*, in *Risø National Laboratory*. 2001.
44. Leng, Y.J., Chan, S.H., Khor, K.A., Jiang, S.P., *Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte*. International Journal of Hydrogen Energy, 2004. **29**: p. 1025-1033.
45. Barfod, R., Mogensen, M., Klemensø, T., Hagen, A., Liu, Y., Hendriksen, P.V., *Detailed Characterization of Anode-Supported SOFCs by Impedance Spectroscopy*. Journal of Electrochemical Society, 2007. **154**(4): p. A381-A388.
46. Barfod, R., et al., *Break down of losses in thin electrolyte SOFCs*. Fuel Cells (Weinheim, Germany), 2006. **6**(2): p. 141-145.
47. Murray, A.P., Tsai, T., Barnett, S.A., *Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> cathodes: an impedance spectroscopy study*. Solid State Ionics, 1998. **110**(3-4): p. 235-243.
48. Jørgensen, M.J., Mogensen, M., *Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSZ Composite Cathodes*. Journal of Electrochemical Society, 2001. **148**(5): p. A433-A442.
49. Hendriksen, P.V., S. Koch, M. Mogensen, *Breakdown of Losses in Thin Electrolyte SOFCs*. Electrochemical Society Proceedings, 2003. **2003-07**: p. 1147-1158.
50. Momma, A., et al., *AC impedance behavior of a practical-size single-cell SOFC under DC current*. Solid State Ionics, 2004. **174**(1-4): p. 87-95.
51. M. Mogensen, P.V.H., *Experimental Requirements in Determination of SOFC Electrode Kinetics*. Electrochemical Society Proceedings, 2003. **07**: p. 1126-1131.
52. NorECs AS, *ProboStat Manual, Version A-4*. 2004.
53. Solartron Analytical. *SI 1287, Data Sheet*. 2000 [cited.
54. Scribner Associates, I., *ZPlot for Windows*. 2005: Southern Pines, NC.
55. Boukamp, B.A., Verbraeken, M., Blank, D.H.A., Holtappels, P., *SOFC-anodes proof for finite-length type Gerisher impedance?* Solid State Ionics, 2006. **177**: p. 2539-2541.
56. Starck, H.C., *Product Information, ASC2.*, in *Adobe Reader, ASC2.pdf*, Editor. 2004.
57. Baurle, J.E., *Study of Electrolyte Polarisation by a Complex Admittance Method*. The Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1969. **30**(2): p. 2657-70.
58. Primdahl, S., Mogensen, M., *Oxidation of Hydrogen on Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Cermet Anodes*. Journal of Electrochemical Society, 1997. **144**(10): p. 3409-3419.
59. Waldbillig, D., A. Wood, and D.G. Ivey, *Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes*. Solid State Ionics, 2005. **176**(9-10): p. 847-859.
60. Chen, X.J., Khor, K.A., Chan, S.H., *Identification of O<sub>2</sub> reduction processes at yttria stabilized zirconia/doped lanthanum manganite interface*. Journal of Power Sources, 2003. **123**: p. 17-25.
61. Yun, J.-C., et al., *Effect of cathode porosity on the cathodic polarization behavior of mixed conducting La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> (LSCF)*. Journal of the Korean Ceramic Society, 2005. **42**(4): p. 251-259.
62. Zhang, Q., Q. Guo, and R.E. White, *A New Kinetic Equation for Intercalation Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(2): p. A301-A309.
63. Kek, D., et al., *Effect of electrode material on the oxidation of H<sub>2</sub> at the metal-Sr<sub>0.995</sub>Ce<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>2.970</sub> interface*. Solid State Ionics, 2000. **131**(3,4): p. 249-259.





## Appendiks

Korrigerings av strøm-spenningsskarakteristikkene for *gassomsetningsimpedans* måtte gjøres for hvert enkelt målepunkt og det ble derfor funnet nødvendig å automatisere dette. Et programmeringstillegg for OriginLab 7.5 ble laget i en C++ kode tilpasset syntaksen i OriginLab. Fra Primdahl og Mogensen [27, 28] ble det foreslått en *summeringsmetode* og en *integreringsmetode* for korreksjon av den parasittiske impedansen. Det ble ikke funnet forskjeller av betydning mellom de to metodene på den beregnede impedansen. Kildekoden til de to metodene er vist på de neste sidene.

## A1 Integreringsmetoden

```

/*-----*
 * File Name:                               *
 * Creation:                               *
 * Purpose: OriginC Source C file          *
 * Copyright (c) ABCD Corp. 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010  *
 * All Rights Reserved                     *
 *                                         *
 * Modification Log:                       *
 *-----*/

////////////////////////////////////
// Including the system header file Origin.h should be sufficient for most Origin
// applications and is recommended. Origin.h includes many of the most common system
// header files and is automatically pre-compiled when Origin runs the first time.
// Programs including Origin.h subsequently compile much more quickly as long as
// the size and number of other included header files is minimized. All NAG header
// files are now included in Origin.h and no longer need be separately included.
//
// Right-click on the line below and select 'Open "Origin.h"' to open the Origin.h
// system header file.
#include <Origin.h >
////////////////////////////////////

////////////////////////////////////
// Include your own header files here.

#define ZERO 1.0E - 10

////////////////////////////////////
// Start your functions here.

// Main function begins her
int integrer ( )
{
    Worksheet wks = Project.ActiveLayer ( );
    // the number of integration points

    // her starter loopen for å hente inn data fra cellene, slutter når første celle

    int ii ;
    double tcelle = 1;

    for (ii =0; tcelle > 0 ; ii ++ ) {

        string testcelle ;
        wks.GetCell (ii , 0, testcelle );
        tcelle = atof (testcelle );

        int n ;

        // integration limits xh2in and xh2out

        double cur , xh2in , xh2out , xh2oin , xo2in , nf , na , atm , U , T , Eo , FU ;

        //int ii=0; //satt som testverdi under debug

        string verdi_n ;
        wks.GetCell (ii , 0, verdi_n ); // (row,col, outputstring)
        n = ( int )atof (verdi_n );

        string verdi_cur ;
        wks.GetCell (ii , 1, verdi_cur );
        cur = atof (verdi_cur );

        string verdi_U ;
        wks.GetCell (ii , 2, verdi_U );
        U = atof (verdi_U );

        string verdi_Eo ;
        wks.GetCell (ii , 3, verdi_Eo );

```

```

Eo      = atof  (verdi_Eo  );

string   verdi_atm   ;
wks.GetCell (ii , 4,verdi_atm  );
atm      = atof  (verdi_atm  );

string   verdi_T     ;
wks.GetCell (ii , 5,verdi_T   );
T        = atof  (verdi_T    );

string   verdi_na     ;
wks.GetCell (ii , 6,verdi_na  );
na       = atof  (verdi_na   );

string   verdi_nf     ;
wks.GetCell (ii , 7,verdi_nf  );
nf       = atof  (verdi_nf   );

string   verdi_xh2in  ;
wks.GetCell (ii , 8,verdi_xh2in );
xh2in    = atof  (verdi_xh2in );

string   verdi_xh2out ;
wks.GetCell (ii , 10,verdi_xh2out );
xh2out   = atof  (verdi_xh2out );

string   verdi_xo2in  ;
wks.GetCell (ii , 12,verdi_xo2in );
xo2in    = atof  (verdi_xo2in );

string   verdi_xh2oin ;
wks.GetCell (ii , 14,verdi_xh2oin );
xh2oin   = atof  (verdi_xh2oin );

//string verdi_FU;
//wks.GetCell(ii,29,verdi_FU);
//FU = atof(verdi_FU);

out_int   ( "n = " , n ); // Basic I/O global method
out_double ( "cur = " , cur ); // Basic I/O global method
out_double ( "U = " , U ); // Basic I/O global method
out_double ( "T = " , T );
out_double ( "xh2in = " , xh2in );
out_double ( "xh2out = " , xh2out );
out_double ( "xo2in = " , xo2in );
out_double ( "xh2oin = " , xh2oin );
out_double ( "nf = " , nf );
out_double ( "na = " , na );
out_double ( "E0 = " , Eo );
//out_double("FU = ", FU);

// reserve space in memory for vectors containing the mesh points
// weights and function values for the use of the gauss-legendre
// method
// Using malloc instead of new!
double *x = ( double *)malloc (n * sizeof ( double )); //
double *w = ( double *)malloc (n * sizeof ( double )); // weights
double *y = ( double *)malloc (n * sizeof ( double )); // function values

// set up the mesh points and weights
// evaluate the integral with the Gauss-Legendre method
gauleg (xh2in ,xh2out ,x ,w ,n );

// Note that we initialize the sum
double int_gauss = 0. ;

for ( int i = 0; i < n ; i ++ ) {
y [i] = int_function (x [i] ,Eo , T , cur , xh2in , xh2out , xh2oin , nf , na , atm , U
int_gauss +=w[i] *y [i] ;

```

```

    }
    // final output

    out_double ( "\nint_gauss = " , int_gauss ); // Basic I/O global method
    printf ( "\n" );

    double ASRcor = 1 / ( cur / ( xh2in - xh2out ) * int_gauss );

    wks.SetCell ( ii , 19 , ASRcor );

    // plot curve
    //PlotCurves(n,x,y); //MH har valgt å ikke plotte denne

    // free allocated vars
    free ( x );
    free ( w );
    free ( y );

    }
    return 0;

} // end of main function

// Plot function curve in new graph
BOOL PlotCurves ( int n , double *x , double *y )
{
    Curve m_crvOutput ;
    WorksheetPage wp ;
    Worksheet wks ;
    Column colX , colY ;
    Dataset dsX , dsY ;

    wp.Create ( "Origin" , CREATE_HIDDEN );
    if ( wp.IsValid () )
    {
        wks = wp.Layers ();
        if ( wks.IsValid () )
        {
            while ( wks.GetNumCols () < 2 )
            {
                wks.AddCol ();
                colX.Attach ( wks , 0 );
                colY.Attach ( wks , 1 );
                if ( colX.IsValid () && colY.IsValid () )
                {
                    dsX.Attach ( colX );
                    dsY.Attach ( colY );
                    if ( dsX.IsValid () && dsY.IsValid () )
                    {
                        dsX.SetSize ( n ); dsY.SetSize ( n );
                        for ( int ii = 0; ii < n; ii ++ )
                        {
                            dsX [ ii ] = x [ ii ];
                            dsY [ ii ] = y [ ii ];
                        }

                        m_crvOutput.Attach ( wks , 0 , 1 );
                    }
                }
            }
        }
    }

    GraphPage gp ;
    gp.Create ( "Origin" );

    if ( gp.IsValid () )
    {
        GraphLayer gl ;
        gl = gp.Layers ();
    }
}

```

```

        if ( gl.IsValid      () )
        {
            //add_curve_to_graph_layer(m_crvInput, gl, 0, false, IDM_PLOT_SCATTER);
            add_curve_to_graph_layer      (m_crvOutput , gl , 1, true , IDM_PLOT_LINE );
            return TRUE ;
        }
    }

    return FALSE ;
}

/*
BOOL AccessingStaticArrayOfDatasets(int *n, double *a, double *b)
{
    Worksheet wks = Project.ActiveLayer(); // Get active worksheet layer
    if( wks.IsValid() ) // If wks is valid..
    {
        uint nCols = wks.Columns.Count(); // Get number of columns in worksheet
        if ( nCols < 3 )
            return FALSE;

        Dataset ards();

        ards.Attach(wks, 0); // Attach to Dataset in 0-th column
        if( !ards.IsValid() ) // Return if attach fails
            return FALSE;
        //int iSize0 = wks.GetSize(); // Get size of 0-th Dataset
        //if ( iSize0 < 3 )
        //    return FALSE;

        for (int ii=0; ii<10; ii++)
        {
            double dVal = ards[ii]; // originalt: double dVal = ards[ii];
            printf("Element %d has value %g\n", ii, dVal);
        }

        /*
        int ii=0;

        string verdi_n;
        wks.GetCell(ii,0, verdi_n);          //(row,col, outputstring)
        int n = atof(verdi_n);
        string verdi_a;
        wks.GetCell(ii,1,verdi_a);
        double a = atof(verdi_a);
        string verdi_b;
        wks.GetCell(ii,2, verdi_b);
        double b = atof(verdi_b);

        printf("n=%d a= %f b=%f \n", n,a,b);

        //ards[0]=*a;

        *a = ards[1];    //[0];
        *b = ards[2];    //[0];
        *n = (int)ards[0]; //[0];

        return TRUE;
    }
    return FALSE;
}
*/

```

```

// this function defines the function to integrate
double int_function ( double x , double Eo , double T , double cur , double xh2in , double
{
// Funksjonen som skal integreres, originalt: double value = x*x;
//double value = 2*x*x + 1.4*x;

//double value = sin(x)*x;

//Eo = 0; //debug verdi

double Po = 1.0 ; //satt globalt her i prog hentese ikke fra wks
double R = 8.315 ; //satt globalt her i prog hentese ikke fra wks
double F = 96485 ; //satt globalt her i prog hentese ikke fra wks

//double value = 1 / ( Eo - R*T / (2*F) * ln((xh2oin + xh2in - x) / (x * pow((xo

double topp = (xh2oin + xh2in - x ) ;
double bottom = (x * pow ((xo2in - nf / ( 2 * na ) * (xh2in - x )), 0.5 )) ;
double post = ( 1 / (pow ((Po /atm ), 0.5 ))) ;
double Intemp = (topp * post / bottom ) ;

double value = 1 / (-Eo - R * T / ( 2 * F ) * Intemp - -U ) ;

return value ;
} // end of function to evaluate

/*
** The function
** gauleg()
** takes the lower and upper limits of integration x1, x2, calculates
** and return the abscissas in x[0,...,n - 1] and the weights in w[0,...,n - 1]
** of length n of the Gauss--Legendre n--point quadrature formulae.
*/

void gauleg ( double x1 , double x2 , double x [], double w [], int n )
{
    int m , j , i ;
    double z1 , z , xm , xl , pp , p3 , p2 , p1 ;
    //double pi = 3.14159265359; // Already defined in origin!!!
    double *x_low , *x_high , *w_low , *w_high ;

    m = (n + 1) / 2; // roots are symmetric in the interval
    xm = 0.5 * (x2 + x1 ) ;
    xl = 0.5 * (x2 - x1 ) ;

    x_low = x ; // pointer initialization
    x_high = x + n - 1 ;
    w_low = w ;
    w_high = w + n - 1 ;

    for (i = 1; i <= m ; i ++){ // loops over desired roots
        z = cos (pi * (i - 0.25) / (n + 0.5 )) ;

        /*
        ** Starting with the above approximation to the ith root
        ** we enter the main loop of refinement bt Newtons method.
        */

        do {
            p1 = 1.0 ;
            p2 = 0.0 ;

            /*

```

```

** loop up recurrence relation to get the
** Legendre polynomial evaluated at x
*/

    for (j = 1; j <= n; j++) {
p3      = p2 ;
p2      = p1 ;
p1      = (( 2.0 * j - 1.0 ) * z * p2 - (j - 1.0 ) * p3 ) / j ;
    }

/*
** p1 is now the desired Legendre polynomial. Next compute
** ppp its derivative by standard relation involving also p2,
** polynomial of one lower order.
*/

pp      = n * (z * p1 - p2 ) / (z * z - 1.0 );
z1      = z ;
z       = z1 - p1 / pp ;                               // Newton's method
} while (fabs (z - z1 ) > ZERO );

/*
** Scale the root to the desired interval and put in its symmetric
** counterpart. Compute the weight and its symmetric counterpart
*/

*(x_low  ++ ) = xm - xl * z ;
*(x_high -- ) = xm + xl * z ;
*(w_low  = 2.0 * xl / (( 1.0 - z * z ) * pp * pp );
*(w_high -- ) = *(w_low ++ );
}
} // End_function gauleg()

```



## A2 Summasjonsmetoden

```

/*-----*
* File Name:
* Creation:
* Purpose: OriginC Source C file
* Copyright (c) ABCD Corp. 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010
* All Rights Reserved
*
* Modification Log:
*-----*/

////////////////////////////////////
// Including the system header file Origin.h should be sufficient for most Origin
// applications and is recommended. Origin.h includes many of the most common system
// header files and is automatically pre-compiled when Origin runs the first time.
// Programs including Origin.h subsequently compile much more quickly as long as
// the size and number of other included header files is minimized. All NAG header
// files are now included in Origin.h and no longer need be separately included.
//
// Right-click on the line below and select 'Open "Origin.h"' to open the Origin.h
// system header file.
#include <Origin.h >
////////////////////////////////////

////////////////////////////////////
// Include your own header files here.

////////////////////////////////////
// Start your functions here.

// Main function begins her

void SUM()
{
    Worksheet wks = Project.ActiveLayer ();
    // the number of integration points

    // her starter loopen for å hente inn data fra cellene, slutter når første celle

    int ii ;
    double tcelle = 1;

    for (ii =0; tcelle > 0 ; ii ++ ) {

        string testcelle ;
        wks.GetCell (ii , 0, testcelle );
        tcelle = atof (testcelle );

        int n ;

        // integration limits xh2in and xh2out

        double cur , xh2in , xo2out , xh2out , xh2oin , xo2in , nf , na , atm , U , T , Eo , FU ;

        string verdi_n ;
        wks.GetCell (ii , 0, verdi_n ); // (row,col, outputstring)
        n = ( int )atof (verdi_n );

        string verdi_cur ;
        wks.GetCell (ii , 20, verdi_cur );
        cur = atof (verdi_cur );

        string verdi_U ;
        wks.GetCell (ii , 19, verdi_U );
        U = atof (verdi_U );

        string verdi_Eo ;
        wks.GetCell (ii , 12, verdi_Eo );
        Eo = atof (verdi_Eo );
    }
}

```

```

    string verdi_atm ;
    wks.GetCell (ii , 5, verdi_atm );
    atm = atof (verdi_atm );

    string verdi_T ;
    wks.GetCell (ii , 1, verdi_T );
    T = atof (verdi_T );

    string verdi_na ;
    wks.GetCell (ii , 6, verdi_na );
    na = atof (verdi_na );

    string verdi_nf ;
    wks.GetCell (ii , 3, verdi_nf );
    nf = atof (verdi_nf );

    string verdi_xh2in ;
    wks.GetCell (ii , 14, verdi_xh2in );
    xh2in = atof (verdi_xh2in );

    string verdi_xh2out ;
    wks.GetCell (ii , 21, verdi_xh2out );
    xh2out = atof (verdi_xh2out );

    string verdi_xo2in ;
    wks.GetCell (ii , 18, verdi_xo2in );
    xo2in = atof (verdi_xo2in );

    string verdi_xh2oin ;
    wks.GetCell (ii , 15, verdi_xh2oin );
    xh2oin = atof (verdi_xh2oin );

    string verdi_xo2out ;
    wks.GetCell (ii , 23, verdi_xo2out );
    xo2out = atof (verdi_xo2out );

    string verdi_FU ;
    wks.GetCell (ii , 28, verdi_FU ); //30 vanlig
    FU = atof (verdi_FU );

    double test = xh2in * 1e8;

    printf ( "\n\n" );
    out_int ( "n = " , n ); // Basic I/O global method
    out_double ( "cur = " , cur ); // Basic I/O global method
    out_double ( "U = " , U ); // Basic I/O global method
    out_double ( "T = " , T );
    out_double ( "xh2in = " , xh2in );
    out_double ( "xh2out = " , xh2out );
    out_double ( "xo2in = " , xo2in );
    out_double ( "xo2out = " , xo2out );
    out_double ( "xh2oin = " , xh2oin );
    out_double ( "nf = " , nf );
    out_double ( "na = " , na );
    out_double ( "E0 = " , Eo );
    out_double ( "FU = " , FU );
    //out_double("test = ", test);
    printf ( "\n\n" );

    double To = 273.15 ;
    double Po = 1.0 ; //satt globalt her i prog hentese ikke fra wks
    double R = 8.315 ; //satt globalt her i prog hentese ikke fra wks
    double F = 96485 ; //satt globalt her i prog hentese ikke fra wks
    double sum ;

    int j ;

    for (j =0; j <n; j ++){

```

```

double xHi = xh2in ;
double xHo = xh2out ;
double xHj = (j + 0.5)*(xHo -xHi)/n +xHi ;

double xnOo = xo2out ;
double xnOi = xo2in ;
double xOj = (j + 0.5)*(xnOo -xnOi)/n +xnOi ;

double pO2 = 0.21 ; //pO2 satt til 0.21 som test
double nnair = ( 1 - pO2 )*na /( 60*60*0.0821 *To ); //pO2 må være i atm
double xPOj = xOj /(xOj + nnair );

double xH2Oj = xh2oin + xHi - xHj ;

double kp = 10^( 2.958 - 13022 /T ); //hentet fra Hertung
double pO2anode = kp *kp *xH2Oj *xH2Oj /(xHj *xHj );

double I = ( 1/Po )*(xPOj /pO2anode );
double value = log (I)*(R *T )/( 4 *F );

sum = sum - 1/(value - U );

out_double ( "SUM= \n" , sum );
}

double ASR = 1/(cur *sum /n ); //n oe misvisende var navn
//out_double("ASR= \n", ASR);
double Emf_avn = -ASR *cur + U ;
out_double ( "Emf_avn= \n" , Emf_avn );
double dEmf = -Eo - Emf_avn ;
out_double ( "dEmf= \n" , dEmf );
double ASRcor = (-Emf_avn - U )/cur ;
out_double ( "ASRcor= \n" , ASRcor );
printf ( "\n\n" );

wks.SetCell (ii , 40, ASRcor );

}

} // end of main function

```